

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA APLICADA



FL/C/2051

ESTUDIO DE INTENSIDADES PARA LAS
SERIES DE FLUORESCENCIA INDUCIDAS
POR LASER EN LOS SISTEMAS
B-X DE Na_2 Y Te_2 .

MEMORIA

Que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
presenta



ALICIA POLO DIEZ

Dirigida por:

Dr. JOSE MANUEL LOPEZ POYATO



Madrid, Septiembre de 2000

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi agradecimiento al Dr. José Manuel López Poyato por su dirección y constante estímulo en la realización de esta Tesis, por sus valiosos comentarios y las horas dedicadas a la discusión de este trabajo, así como por su calidad humana, comprensión e inestimable apoyo en todo momento.

Así mismo deseo hacer constar mi agradecimiento al Centro de Biología Molecular y al Instituto de Optica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas por el uso de parte del material empleado en el desarrollo experimental de este trabajo.

Mi agradecimiento también para todos los demás miembros del Grupo de Investigación, por su cooperación y su cariñosa acogida. Al Dr. Antonio Pardo por sus valiosas sugerencias, a las Dras M^a Soledad Guijarro, Esperanza Martín y Dolores Reyman por su amistad y sus consejos y, muy especialmente, al Dr. Joaquín Juan Camacho por el tiempo dedicado, sus valiosas aportaciones, y por "invadir" parte de su "espacio vital" para la realización de esta memoria.

A todos los demás miembros del Departamento de Química - Física Aplicada que en algún momento han compartido conmigo los momentos de entusiasmo y desaliento durante la elaboración de esta Tesis.

A mi familia y amigos, que han representado durante todo este tiempo mi apoyo constante, por su confianza y su amistad.

A todos, muchas gracias.

Para Mar,
siempre en mi memoria

INDICE GENERAL

<u>Introducción</u>	<u>1</u>
<u>Objetivos</u>	<u>7</u>
<u>Capítulo I: Introducción teórica</u>	<u>8</u>
<u>Capítulo II: Cálculos teóricos y desarrollo experimental.....</u>	<u>48</u>
<u>Capítulo III: Resultados y discusión.....</u>	<u>93</u>
<u>Conclusiones</u>	<u>176</u>

Introducción

El fenómeno de fluorescencia consiste en la emisión radiativa desde un estado electrónico a otro estado electrónico de inferior energía y de la misma multiplicidad. Previamente el estado electrónico excitado ha sido poblado mediante una fuente radiativa. Si la excitación se produce con una fuente continua, se pueblan gran parte de los niveles vibrorrotacionales del estado electrónico superior y se obtiene un espectro complejo semejante a cualquier espectro de emisión, formado por múltiples bandas procedentes de todos los estados superiores excitados. La estructura de cada una de estas bandas para una molécula diatómica es semejante a la que presentaría un espectro de infrarrojo, con una rama P, una rama R o incluso una rama Q, dependiendo del carácter cuántico de los estados electrónicos implicados. Esta estructura proviene de la disposición de los niveles energéticos en ambos estados y de las reglas de selección, que definen la probabilidad de que se produzca una transición entre dos niveles energéticos. Cada estado electrónico posee una serie de niveles o estados energéticos vibrorrotacionales caracterizados por un número cuántico vibracional ν y un número cuántico rotacional J . La energía en cm^{-1} para cada transición se puede expresar como:

$$(1) \tilde{\nu} = T(\nu', J') - T(\nu'', J'')$$

donde $T(\nu', J')$ se refiere al término energético para el estado superior y $T(\nu'', J'')$ al inferior.

Las reglas de selección no imponen ninguna restricción entre estados vibracionales, mientras que establecen una restricción para la variación del número cuántico rotacional de $\Delta J = 0, \pm 1$ que corresponden a las mencionadas ramas Q, R y P respectivamente.

Si la excitación se produce con una fuente discontinua sintonizada a una longitud de onda determinada o dentro de un rango muy estrecho de ellas, se poblarán solo uno o unos pocos estados vibrorrotacionales superiores, por lo que el subsiguiente espectro de fluorescencia se simplifica notablemente, ya que aparecerán solamente una línea o unas pocas líneas por cada banda vibracional. El conjunto de líneas para las distintas bandas vibracionales correspondientes a la transición desde un sólo estado vibrorrotacional superior constituye una progresión o serie de fluorescencia, por lo que el espectro consistirá en una o unas pocas progresiones. Este tipo de espectros

producidos por la emisión de un sólo estado vibrorrotacional (v', J') se conocen como *espectros de fluorescencia resonante* y fueron descritos y analizados por primera vez por Woods^{1,2} en los años 50 al estudiar la fluorescencia de muestras gaseosas excitadas por líneas intensas de las lámparas de cadmio y de mercurio.

Por último, si la excitación se produce con un haz de luz láser, dada su gran monocromaticidad, se consigue poblar un único nivel vibrorrotacional del estado electrónico superior, por lo que el espectro resulta todavía más simple, ya que teóricamente sólo está formado por una progresión. Este tipo de técnica se conoce como Fluorescencia Inducida por Láser (LIF). En la práctica, esto no sucede excepto para moléculas muy ligeras en las que el espaciado entre niveles es grande. Para moléculas pesadas con una distribución de niveles más cerrada, suele aparecer más de una progresión.

La gran intensidad que caracteriza a la luz láser juega también un papel fundamental. En general, la probabilidad de que un nivel del estado superior sea poblado depende de la coincidencia energética con la fuente de excitación de la transición particular, de la probabilidad de transición, de que la población de moléculas de la muestra en el nivel inicial sea considerable y de la densidad de radiación incidente. La alta densidad de radiación de la fuente en el caso de los láseres permite excitar niveles energéticos que con otro tipo de fuente no se conseguirían, bien porque la población en el nivel inferior sea muy baja a la temperatura de trabajo (según la distribución de Boltzman), bien porque la probabilidad de transición sea muy pequeña.

En principio y por propia definición del fenómeno, la técnica LIF no proporciona mucha información sobre la estructura del estado electrónico superior, como lo hacen las técnicas de absorción, pero proporciona una gran información sobre el estado fundamental. La gran ventaja sobre los espectros habituales de emisión es que se tienen sólo unas pocas progresiones que contienen la misma información vibracional que los espectros habituales de emisión pero con una estructura mucho más sencilla. Proporcionan pues, mediante un sencillo análisis, información sobre un gran número de estados vibracionales del estado fundamental y, con diferentes líneas de excitación, sobre la estructura rotacional que la gran complejidad de los espectros de emisión no permite obtener. Una de las aplicaciones más útiles de la LIF es por tanto la determinación de constantes moleculares para el estado fundamental. Sin embargo, y como se verá en esta memoria, si poseemos varias líneas de excitación láser, es también

posible obtener información importante sobre las constantes y la estructura del estado electrónico excitado.

Es habitual en LIF trabajar con muestras previamente analizadas por absorción, lo que nos da una idea previa de las constantes moleculares que permite una primera asignación de las líneas del espectro de fluorescencia, para posteriormente mejorar dichas constantes.

Otro aspecto de la LIF que lleva a importantes resultados es el estudio de intensidades de las líneas del espectro. La intensidad de una serie o progresión de fluorescencia está directamente relacionada con la vida media del estado vibrorrotacional excitado. Un estado molecular excitado tiene dos vías de desexcitación: una vía radiativa, es decir, la fluorescencia, y una vía no radiativa, a través de la relajación producida por colisiones entre las moléculas de la muestra, por lo que, como veremos, el control de la presión del sistema es fundamental en la obtención de los espectros.

La intensidad de las líneas de emisión depende de la probabilidad de transición, y esta a su vez depende tanto del solapamiento de las funciones de onda de los dos estados vibrorrotacionales implicados (Principio de Franck-Condon), como de la función momento de transición electrónico; esta última depende a su vez del momento dipolar y de las funciones de onda de los dos estados electrónicos implicados. El coeficiente de Einstein para la emisión espontánea nos permite predecir teóricamente la intensidad de las líneas de fluorescencia si conocemos previamente la función momento de transición electrónico y las funciones de estado que describen el sistema. Para ello debemos ser capaces de resolver la ecuación de ondas radial de Schrödinger para el sistema y, por tanto conocer la forma de las funciones de energía potencial para ambos estados. Por otra parte, la medida experimental de las intensidades de las líneas de fluorescencia en el espectro y de vidas medias de estados excitados nos permite a su vez obtener una función momento de transición electrónico experimental, y la determinación experimental de constantes moleculares, permite la construcción de curvas de energía potencial. Utilizando estas curvas en la resolución de la ecuación de ondas radial, obtenemos las autofunciones y los autovalores para los distintos estados vibrorrotacionales de los estados electrónicos implicados.

Esto nos lleva a la posibilidad de abordar nuestro estudio desde dos vertientes, teórica y experimental, que se complementan y nos permiten, mediante un acercamiento

simultáneo y progresivo, comparar y mejorar la relación teórico-experimental en la estructura de nuestro sistema.

En la presente memoria se aplica este método con doble vertiente teórico-experimental para el análisis de los sistemas B-X de las moléculas de Te_2 y Na_2 .

Los primeros estudios de fluorescencia del Na_2 nacen precisamente con el desarrollo de esta técnica, ya que fue una de las moléculas estudiada ampliamente por Wood tanto en absorción como en emisión y que llevó al descubrimiento de las series resonantes. En la primera década de este siglo y con técnicas de absorción y emisión convencionales se identificaron un gran número de los estados electrónicos de esta molécula (los seis primeros singletes: $X^1\Sigma_g^+$, $A^1\Sigma_u^+$, $B^1\Pi_u^+$, $C^1\Pi_u^+$, $D^1\Pi_u^+$ y $E^1\Pi_g^+$ y algunos tripletes). Los primeros estudios con la técnica LIF los realizaron Demtröder, McClintock y Zare³ en 1969 y, a partir de ese momento son numerosos los trabajos publicados, tanto en el campo experimental como en el teórico. Una revisión bibliográfica bastante completa se puede encontrar en el artículo de Verma⁴ y colaboradores. Hasta el momento se han determinado constantes moleculares muy precisas para los cuatro primeros estados singletes, así como vidas medias experimentales, momentos de transición e intensidades. Podemos por tanto afirmar que esta molécula resulta perfecta para chequear cualquier técnica de análisis. Además, intentaremos ampliar la información para los niveles vibracionales más altos tanto del estado B, con la línea de excitación más azul del láser de Ar^+ nunca analizada anteriormente, como del estado X, extendiendo las progresiones lo más posible hacia el rojo.

En el caso del Te_2 , los primeros estudios en absorción y emisión fueron de Rosen⁵ y Olsson⁶ respectivamente, ambos con Te_2 de abundancia isotópica natural. Este último proporcionó las primeras constantes vibracionales para el ajuste de cabezas de banda de las transiciones observadas. El análisis de esta molécula se revela extraordinariamente complejo para las condiciones experimentales de aquel momento. El Te posee siete especies isotópicas diferentes, tres de ellas con una abundancia relativa importante, lo cual da lugar a más de veinte especies moleculares posibles. En la Tabla I se resume la abundancia relativa de las más importantes. Es evidente que esto multiplica la complicación de los espectros, haciendo prácticamente imposible una determinación de constantes fiables con las técnicas de absorción y emisión tradicionales.

Especie atómica	Abundancia (%)	Especie molecular	Abundancia (%)
130	33.1	130-130	11
128	32.8	130-128	21.7
126	19	130-126	12.5
125	6	128-128	10.8
124	4.5	128-126	12.6
Otros	4.6	126-126	3.6
		otros	27.8

Tabla I. Isótopos más abundantes del Te y Te₂

En 1969, Rao⁷ y colaboradores abordan el estudio con espectros de emisión para muestras de Te₂ enriquecido. Barrow y colaboradores realizan también un amplio estudio en absorción⁸ y los primeros estudios de fluorescencia⁹ utilizando un láser de Ar⁺ como fuente de excitación. Estos autores proporcionan constantes vibracionales bastante precisas para los estados excitados $A0_u^+$ y $B0_u^+$, así como para el estado fundamental $X0_g^+$ y el primer estado excitado $X1_u$, ambos procedentes del desacoplamiento por efecto spin.órbita del estado $X^3\Sigma_u^-$. El estudio más amplio de constantes para el estado fundamental corresponde a Vergés¹⁰, quien proporciona también asignaciones de series de fluorescencia con números cuánticos rotacionales muy altos. Sin embargo estas series no se reproducen bien con las constantes para los estados excitados dadas previamente en la bibliografía. En cualquier caso todos estos estudios se realizan con muestras de Te₂ enriquecido. En 1982, J.M.L.Poyato¹¹ realiza un estudio simultáneo de los sistemas A-X y B-X para muestras de abundancia isotópica natural en el que presenta más de 75 asignaciones para el sistema B-X de las diferentes especies. Sin embargo, dadas las características de la molécula de Te₂ (diversos isótopos y molécula pesada con B_e muy pequeña) se producen múltiples coincidencias, es decir, asignaciones posibles, en las líneas observadas en el espectro, de forma que sólo un estudio adicional de intensidades podrá determinar de manera inequívoca la correcta asignación.

Hasta el momento se han realizado muy pocos estudios^{12,13} sobre las probabilidades de transición en la molécula de Te₂ y siempre con muestras enriquecidas. Este es el primer estudio que se realiza con muestras de Te₂ en abundancia isotópica natural.

Por último, se han venido desarrollando en los últimos años estudios sobre la posible utilización de algunas moléculas diatómicas homonucleares como medios activos láser¹⁴. Muchas de estas moléculas como el Li_2 , Na_2 , K_2 , Bi_2 , S_2 , Te_2 y I_2 , al ser excitadas ópticamente con láseres de Kr^+ , Ar^+ o de colorante, presentan cientos de líneas láser en la región espectral de 400 a 1350 nm. Este tipo de láseres, denominados OPL (optically pumped lasers) son sistemas láser de tres niveles que, en condiciones óptimas, presentan eficiencias por encima del 15% con potencias en modo multilínea del orden de 40 mW y de 20 mW con una sola línea. Este tipo de láseres parecen adecuados para múltiples estudios espectroscópicos y cinéticos, como standards de frecuencia o, simplemente, como convertidores del láser de bombeo inicial en láseres sintonizables para otras regiones espectrales. En el presente estudio, y gracias al análisis de intensidad, se asignan múltiples líneas láser de las moléculas de Na_2 y Te_2 originadas en experimentos OPL, que no habían sido asignadas previamente.

OBJETIVOS

1.- Asignación y análisis de intensidad de las líneas en los espectros de fluorescencia inducida por láser para sistemas B-X de Na_2 y Te_2 con abundancia isotópica natural.

2.- En el caso del Na_2 la técnica es bien conocida y se utilizará para ampliar los datos ya conocidos sobre este sistema con el estudio de líneas láser no analizadas y como chequeo personal del método.

3.- Tanto en el caso del Na_2 como en el caso del Te_2 se intentará ampliar la información sobre el estado B con el objetivo de definir mejor las curvas de potencial para dicho estado.

4.- Para cumplir el objetivo 3, en el caso del Te_2 se ampliará el set de constantes moleculares para el estado superior.

5.- En el caso del Te_2 se analizará el comportamiento de la función momento de transición electrónico dada en la bibliografía y, en su caso se intentará mejorarla para adecuar los valores de las vidas medias calculadas a los valores experimentales.

6.- Obtenidas las probabilidades de transición, se utilizará el criterio de intensidades como manera inequívoca de asignación para progresiones de fluorescencia parcial o totalmente coincidentes en longitud de onda

7.- Para ambos sistemas se analizará si con este método se pueden asignar inequívocamente las líneas OPL publicadas en la bibliografía y establecer condiciones para predecir futuros sistemas con este comportamiento.

Capítulo I: Introducción teórica 9

1. Estructura y niveles energéticos en moléculas diatómicas.	9
1.1 Aproximación de Born-Oppenheimer.....	9
1.2 Modelo de oscilador armónico y rotor rígido.....	12
1.3 Modelo del rotor vibrante. Acoplamiento rotación - vibración.....	15
1.4 Efecto isotópico	19
2. Caracterización de estados y propiedades de simetría.	20
2.1 Caracterización de estados electrónicos.....	20
2.2 Caracterización de estados vibrorrotacionales.	23
3. Acoplamiento electrónico - rotacional.....	25
3.1 Casos de Hund.....	26
3.2 Casos intermedios y efecto de desacoplamiento.	29
4. Transiciones electrónicas: Momento de transición y reglas de selección.....	31
4.1 Reglas de selección para transiciones electrónicas.....	33
4.2 Intensidad de líneas de fluorescencia.....	36
4.3 Estructura de espectros LIF de Na ₂ y Te ₂ :	40
4.4 Influencia del spin nuclear	45
5. Bibliografía Capítulo I.....	47

Capítulo I: Introducción teórica

1. Estructura y niveles energéticos en moléculas diatómicas.

La descripción completa de cualquier estado molecular para una molécula diatómica, implica un gran número de grados de libertad, cada uno de ellos asociado a una coordenada: hay traslación en el espacio tridimensional (x,y,z), rotación en el espacio (θ, ϕ, χ), movimiento de vibración de los núcleos (con una coordenada de separación entre ellos, R), así como movimiento de los electrones con sus correspondientes coordenadas internas (q_i para el electrón i-ésimo, teniendo por lo tanto 3N coordenadas electrónicas para un sistema con N electrones). Además, tenemos que tener en cuenta también las coordenadas de spin electrónico y de spin nuclear.

Esto implica una expresión tan compleja para el hamiltoniano del sistema que hace prácticamente imposible la resolución de la correspondiente ecuación de onda, salvo en el caso más simple (la molécula de H₂), por lo que para la resolución de casos más complicados se recurre a una serie de aproximaciones más o menos válidas. Como veremos, muchas de estas aproximaciones han de corregirse posteriormente introduciéndolas como perturbaciones del sistema.

La manera más simple de abordar el problema es asumir que todos los grados de libertad del sistema mencionados arriba son separables y, por tanto, el sistema se puede describir con una función de onda total:

$$(2) \Psi_{tot} = \psi_{tras}(x, y, z) \cdot \psi_{rot}(\theta, \phi, \chi) \psi_{vib}(r) \psi_{elec}(q_i) \psi_{spin-el} \psi_{spin-nuc}(I_\alpha)$$

con una energía total asociada:

$$(3) E_{tot} = E_{tras} + E_{rot} + E_{vib} + E_{elec} + E_{spin-el} + E_{spin-nuc}.$$

1.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

Si en un primer momento no tenemos en cuenta la parte correspondiente a las interacciones de spin, el hamiltoniano para una molécula diatómica viene expresado como:

$$(4) \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{3N} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^2 \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{\alpha>i} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$= \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_n + \hat{V}_e$$

donde los subíndices i se refieren a coordenadas electrónicas y los subíndices α a coordenadas nucleares, m es la masa del electrón, M_α la masa de cada núcleo y los distintos términos corresponden a:

\hat{T}_e = Energía cinética de los electrones.

\hat{T}_n = Energía cinética de los núcleos.

\hat{V}_{e-n} = Energía potencial de interacción entre núcleos y electrones.

\hat{V}_e = Energía potencial de repulsión electrónica.

\hat{V}_n = Energía potencial de repulsión nuclear.

La aproximación de Born Oppenheimer se basa fundamentalmente en la diferencia de masas entre núcleos y electrones y, por tanto, de sus velocidades relativas. El movimiento de los electrones con respecto a los núcleos es tan rápido que se puede estudiar en un momento dado el movimiento de los electrones para una disposición nuclear fija. La energía electrónica dependerá por tanto de la disposición relativa de los núcleos, en el caso de moléculas diatómicas, de la distancia internuclear.

La aproximación de Born Oppenheimer asume:

1. Que la función que describe el sistema se puede expresar como un producto de dos funciones, una nuclear, que depende sólo de las coordenadas nucleares, y otra electrónica, que depende de las coordenadas electrónicas y de la distancia internuclear como parámetro:

$$(5) \Psi_{tot} = \psi_n(\alpha) \psi_{el}(q_i; R)$$

2. Que la función de onda electrónica cumple la ecuación:

$$(6) \hat{H}_{el} \psi_{el} = [\hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_e] \psi_{el} = E_{el}(R) \psi_{el}$$

3. Que al aplicar el operador \hat{T}_n a la función de onda total se puede aproximar por:

$$(7) \hat{T}_n [\psi_n(\alpha) \psi_{el}(q_i; R)] = \psi_{el}(q_i; R) \hat{T}_n [\psi_n(\alpha)]$$

ya que en la función electrónica las coordenadas nucleares actúan como parámetros.

Aplicando estas aproximaciones a la ecuación total de movimiento, obtenemos que la resolución de nuestro sistema queda separada en dos partes:

$$(8) \quad \hat{H}_{el} \psi_{el} = [\hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_e] \psi_{el} = E_{el}(R) \psi_{el}$$

$$(9) \quad \hat{H}_n \psi_n = [\hat{T}_n + E_{el}(R) + \hat{V}_n] \psi_n = E_{tot} \psi_n$$

La primera ecuación plantea el problema del movimiento electrónico en un campo de núcleos fijos con un potencial electrónico $\hat{V}_{e-n} + \hat{V}_e$ que depende de las coordenadas electrónicas. Para diferentes distancias internucleares \hat{V}_{e-n} varía, por lo que tendremos en la solución de esta ecuación una energía electrónica E_{el} que depende de la distancia internuclear como parámetro. Una vez obtenida $E_{el}(R)$, la segunda ecuación estudia el problema del movimiento de los núcleos bajo la acción de un potencial "efectivo" $\hat{V}_{eff} = E_{el}(R) + \hat{V}_n$ donde \hat{V}_n es el potencial coulombiano de repulsión nuclear: $\hat{V}_n = \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R}$

Así pues, si podemos resolver la parte correspondiente al movimiento electrónico obtendremos una serie de funciones de estado electrónicas para núcleos estacionarios dependientes de la distancia internuclear. En una molécula diatómica el problema es simplemente el movimiento de dos partículas con un potencial dependiente de la distancia entre ellas; redefiniendo nuestro sistema de coordenadas, este problema es separable en dos problemas de una sola partícula, resultando la función total como un producto de dos funciones y la energía total como la suma de ambas:

$$(10) \quad -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_M^2 \psi_M = E_M \psi_M$$

$$(11) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_\mu^2 + \hat{V}_{eff} \right] \psi_\mu = E_\mu \psi_\mu$$

$$(12) \quad \psi_n = \psi_M \cdot \psi_\mu$$

$$(13) \quad E_{tot} = E_M + E_\mu = E_{tras} + E_{int}$$

La ecuación (11) estudia el movimiento interno en la molécula de un núcleo respecto al otro como el problema del movimiento de una partícula de masa reducida $\mu = m_\alpha \cdot m_\beta / (m_\alpha + m_\beta)$ situada en el centro de masas nuclear.

La ecuación (10) refleja el movimiento traslacional de la molécula como un todo en el espacio, como un punto de masa total M . Esta puede ser tratada como una constante para el movimiento relativo de todo el sistema y redefinir nuestro 0 de energía para el estudio de niveles energéticos, por lo que a partir de ahora omitiremos la parte traslacional del movimiento y nos referiremos a la E_μ o energía interna del sistema como energía total o E .

1.2 Modelo de oscilador armónico y rotor rígido

Debido a que el potencial efectivo V_{eff} depende exclusivamente de R y de ninguna otra coordenada nuclear, encontramos una ecuación del movimiento interno similar al átomo de hidrógeno, salvo por la expresión del potencial:

$$(14) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{d}{dR} \right] + \frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2} + V_{eff}(r) \right] \psi_\mu = E \psi_\mu$$

siendo \hat{L}^2 el operador momento angular al cuadrado y sus autofunciones los armónicos esféricos:

$$(15) \quad \hat{L}^2 \Psi_M^J(\theta, \phi) = J(J+1)\hbar^2 \cdot \Psi_M^J(\theta, \phi)$$

donde J es el número cuántico rotacional, que sólo puede tomar valores enteros positivos, y M el número cuántico asociado a la proyección del momento angular sobre el eje internuclear, \hat{L}_z , que conmuta con \hat{L}^2 y con el hamiltoniano.

Los armónicos esféricos son las funciones que describen el movimiento de un rotor rígido de dos partículas. Dado que dependen exclusivamente de las coordenadas angulares, podemos expresar la función total ψ_μ como producto de dos funciones, una angular dependiente de las coordenadas angulares que describe el movimiento de rotación de los núcleos con el modelo de rotor rígido, a la que llamaremos ψ_{rot} con una

energía rotacional asociada E_{rot} , y una función dependiente de la distancia internuclear $F(R)$, que dará cuenta del movimiento vibracional de los núcleos.

$$(16) \quad \psi_{\mu}(R, \theta, \phi) = F(R) \cdot \Psi_{rot}(\theta, \phi) \quad \text{donde}$$

$$(17) \quad \psi_{rot}(\theta, \phi) = \Psi_J^M(\theta, \phi) \quad \text{y} \quad E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_e}$$

siendo I_e el momento de inercia nuclear para la distancia internuclear de equilibrio R_e :

$$I_e = \mu \cdot R_e^2$$

Nuestra ecuación queda reducida a:

$$(18) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{d^2 F(R)}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dF(R)}{dR} \right] + \left[\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + V_{eff}(R) \right] F(R) = E F(R)$$

realizando un sencillo cambio de variable; $\psi_{vib} = R \cdot F(R)$ la ecuación se simplifica apreciablemente:

$$(19) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi_{vib}}{dR^2} + \left[\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + V_{eff}(R) - E \right] \psi_{vib} = 0$$

$V_{eff}(R)$ también se suele denotar como $V_0(R)$ o potencial sin rotación.

La función total sin tener en cuenta el movimiento de traslación, que hemos eliminado, ni la parte de spin tendría entonces la forma:

$$(20) \quad \Psi_{tot} = \psi_{el} \psi_{rot} \frac{1}{R} \psi_{vib}$$

En una primera aproximación se suele asimilar la forma del potencial efectivo o potencial sin rotación $V_0(R)$ al modelo de oscilador armónico para valores de R cercanos al radio de equilibrio; es decir la molécula tiene una energía mínima para la distancia internuclear de equilibrio R_e y para pequeños desplazamientos podemos hacer un desarrollo en serie en torno a R_e del potencial de la forma:

$$(21) \quad V_0(R) = V_0(R_e) + V'_0(R_e) \cdot (R-R_e) + V''_0(R_e) \cdot (R-R_e)^2 + \dots$$

Si truncamos el desarrollo en segundo orden y definimos $q = (R-R_e)$, llegamos a la ecuación:

$$(22) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi_{vib}(q)}{dq^2} + \left[\frac{1}{2} k_e q^2 - E_v \right] \psi_{vib}(q) = 0$$

donde:

$$(23) \quad k_e = V''_0(R_e)$$

$$(24) \quad E_{el}(R_e) = V_0(R_e) \text{ es la energía electrónica en el mínimo de la curva de potencial}$$

$$(25) \quad E_v = E - V_0(R_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} = E - E_{el} - E_{rot}$$

La ecuación (22) corresponde al movimiento de un oscilador armónico de constante de fuerza k_e y cuyas soluciones están asociadas a los polinomios de Hermite, H_v con una energía asociada:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_e \quad \text{donde } \nu_e = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_e}{\mu}\right)^{1/2} \quad \text{y } v = 0, 1, 2, \dots$$

v es el número cuántico vibracional, que sólo puede tomar valores enteros positivos.

La expresión total para la energía interna de una molécula diatómica dentro de la aproximación oscilador armónico y rotor rígido tendrá entonces la expresión:

$$(26) \quad E(v, J) = V_0(R_e) + \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_e + J(J+1)hcB_e$$

donde la constante rotacional, B_e se define como:

$$(27) \quad B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e}$$

Es habitual en espectroscopia hablar de términos de energía (habitualmente en cm^{-1}) en lugar de trabajar con energías, lo que se hace simplemente dividiendo la energía por hc :

$$(28) \quad T(v, J) = \frac{E(v, J)}{hc} = T_e + G(v) + F(J)$$

El primer término T_e es el término de la energía electrónica incluida la repulsión nuclear en R_e , es decir, el mínimo de la curva de potencial, y depende del estado electrónico que consideremos. La cantidad T_e es una constante para un estado electrónico dado: $T_e = [E_{el}(R_e) + (Z_\alpha Z_\beta e^2) / R_e] \frac{1}{hc}$. Habitualmente se escoge el valor de T_e para el estado electrónico más bajo, o estado fundamental, como el origen de la escala de energía molecular, de forma que T_e para el estado fundamental se toma como 0.

El término $G(v)$ es el término vibracional que dentro de la aproximación armónica tiene la expresión:

$$(29) \quad G(v) = \omega_e (v + 1/2)$$

donde $\omega_e = \nu_e / hc$ es la constante de vibración armónica.

El término $F(J)$ es el término rotacional, que dentro de la aproximación rotor rígido depende exclusivamente de J y tiene la expresión:

$$(30) \quad F(J) = B_e J(J + 1)$$

1.3 Modelo del rotor vibrante. Acoplamiento rotación - vibración

El modelo molecular visto hasta el momento implica una total disociación del movimiento vibracional y rotacional del sistema, cuyas predicciones (equiespaciado vibracional y rotacional) no reproducen bien los datos experimentales. Es por tanto necesario introducir algunas mejoras en nuestro modelo. Así, por ejemplo, hemos considerado un modelo de oscilador armónico para la vibración de la molécula en torno al radio de equilibrio. Según este modelo todos los estados vibracionales estarían equiespaciados y la energía potencial aumentaría indefinidamente a medida que aumenta la distancia entre ambos núcleos. Sin embargo, es claro que esto no representa una situación real. A medida que aumenta la distancia entre los dos núcleos llega un momento en que la fuerza de atracción se hace 0 y la molécula se disocia, permaneciendo la energía potencial constante en el valor de la energía de disociación

molecular. Un primer modelo que explicaría este comportamiento es el **oscilador anarmónico**, que consideraría un término cúbico en q en el desarrollo del potencial de la ecuación (21). Si introducimos más términos en dicho desarrollo llegamos a una expresión para el término de energía vibracional del tipo:

$$(31) \quad G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \dots$$

donde $\omega_e \gg \omega_e x_e \gg \omega_e y_e$. La constante $\omega_e x_e$ se conoce como constante anarmónica y salvo raras excepciones (p.ej. en el primer estado electrónico excitado de los hidruros alcalinos), es positiva. Según la ecuación (31) los niveles de energía ya no son equidistantes, sino que su separación disminuye a medida que aumenta v .

Por otro lado, hemos considerado la molécula como un rotor rígido a la hora de resolver el movimiento rotacional. Sin embargo es obvio que la molécula no se comporta así, desde el momento en que consideramos que está vibrando, variando por tanto la distancia internuclear y el momento de inercia nuclear del que depende B_e . Sería más adecuado tratar el sistema como un **rotor no rígido**, en el que aparece una fuerza centrífuga que aumenta a medida que aumenta el nivel de rotación (J), produciendo una distorsión centrífuga que puede ser reflejada en el término de energía rotacional como:

$$(32) \quad F(J) = B_e J(J + 1) - D_e J^2(J + 1)^2$$

donde: $D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$

El efecto de introducir la constante de distorsión centrífuga D_e sobre la separación en energía de los niveles rotacionales, al igual que en el caso vibracional es mayor al aumentar J y tiende a disminuir la separación entre ellos.

Dado que la molécula está simultáneamente rotando y vibrando el siguiente paso lógico sería considerar la molécula como un **rotor-vibrante**. Si analizamos la ecuación (19) observamos que en realidad la energía rotacional depende de la distancia internuclear, ya que esta varía el momento de inercia nuclear. Como el período de vibración es mucho mas corto que el de rotación, podemos considerar que la energía rotacional dependerá del estado vibracional en que nos encontremos y estimar el valor

Es interesante observar que para el nivel más bajo de energía dentro de un estado electrónico ($v=0, J=0$), la energía total no coincide con la energía electrónica; aplicando la ecuación (35):

$$(41) \quad T(0,0) = T_e + G(0) + Y_{00}$$

donde:

$$G(0) = \frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e + \frac{1}{8}\omega_e y_e + \dots$$

es la energía para el nivel más bajo de un oscilador armónico; es decir, incluso en estado de energía más bajo, la molécula posee una cierta energía vibracional. Este término también se conoce como energía del punto cero, para el caso del estado fundamental.

Y_{00} aparece como un término no nulo en el desarrollo de la ecuación (35) y supone un ligero incremento para la energía del punto cero. Este término no puede determinarse experimentalmente y es una corrección a la energía especialmente importante para moléculas ligeras, siendo, como se verá más adelante, despreciable para el caso de moléculas con una masa reducida grande.

Por último resaltar dos aspectos importantes:

Por un lado, con la aproximación de rotor vibrante hemos visto que no podemos tratar estos dos movimientos aisladamente por lo que, en realidad, al resolver la ecuación de ondas considerando esta interacción, obtendríamos unas funciones de onda vibrorrotacionales $\psi_{v,J}$ y por tanto la función total tendría la forma:

$$\Psi_{tot} = \psi_e \cdot \psi_{v,J}$$

aunque para los efectos de discusiones posteriores podemos en principio mantenerlas separadas.

Por otro lado, se puede demostrar¹⁶ que este resultado sigue manteniéndose como una buena aproximación al incluir en el hamiltoniano del sistema la interacción con el spin electrónico. Dado que en esta memoria no discutiremos los métodos de resolución para la ecuación de ondas del movimiento electrónico, ya que sólo nos interesan sus características de simetría, consideraremos a partir de ahora las funciones electrónicas ψ_e como funciones spin-electrónicas cuya caracterización se tratará en un capítulo posterior.

1.4 Efecto isotópico

Para moléculas isotópicas, es decir, moléculas que difieren entre sí en la masa de uno o de ambos núcleos, pero que poseen el mismo número atómico (p.ej. las diferentes especies isotópicas del Te_2 : $^{130-130}\text{Te}_2$, $^{128-128}\text{Te}_2$, $^{130-126}\text{Te}_2$, etc.), las constantes moleculares van a tener distintos valores, ya que varía la masa reducida de ambos núcleos. Así por ejemplo, la constante armónica de vibración:

$$(42) \quad \nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}$$

como la fuerza de enlace entre ambos núcleos, $k_e = V''(R_e)$ depende solamente de los electrones, es la misma para todas las especies, por lo que la relación entre las constantes vibracionales depende de la relación entre las masas reducidas de ambas especies:

$$\frac{\nu_e^k}{\nu_e} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^k}} = \rho \quad \implies \quad \omega_e = \omega_e^k / \rho$$

En el caso de las constantes rotacionales tendremos la misma situación; así por ejemplo:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2} \quad \implies \quad B_e = B_e^k / \rho^2$$

y la expresión general para las constantes moleculares, o coeficientes en el desarrollo de Dunham para un estado vibrorrotacional se puede expresar resumidamente como:

$$(43) \quad Y_{ij} = Y_{ij}^k / \rho^{(i+2j)}$$

donde k se suele referir a la especie isotópica más pesada, de forma que $\rho \leq 1$

2. Caracterización de estados y propiedades de simetría.

2.1 Caracterización de estados electrónicos.

Las funciones de onda electrónicas moleculares ψ_{el} se clasifican como es habitual usando los operadores que conmutan con el hamiltoniano electrónico, \hat{H}_{el} . En el caso de moléculas diatómicas o poliatómicas lineales, \hat{L}_z conmuta con \hat{H}_{el} pero en los demás casos no, por lo que se utilizan los operadores de simetría para caracterizar los estados, atendiendo al grupo de simetría molecular. Esta es una herramienta extremadamente útil para el estudio espectroscópico y el análisis de moléculas complicadas ya que nos permite obtener muchas conclusiones sin evaluar complejas integrales. Para ello debemos tener en cuenta que:

- a) Las funciones de onda poseen la misma simetría que el hamiltoniano total.
- b) Las reglas de selección para el estudio de transiciones entre estados pueden evaluarse por la simple inspección de las relaciones de simetría sin recurrir a la resolución de las integrales (la función total de momento de transición debe ser simétrica para que no se anule).
- c) Una simetría muy alta (como la esférica en el caso de átomos en ausencia de campos eléctricos o magnéticos), indica un alto nivel de degeneración en los niveles energéticos. Igualmente ocurre en el caso de moléculas lineales (simetría cilíndrica). La presencia de una perturbación en el sistema provoca un cambio de simetría a un nivel más bajo en el hamiltoniano que revierte en la ruptura de la degeneración y el desdoblamiento de dichos niveles energéticos (p. ej. el efecto Stark en átomos).

Existen tres operaciones de simetría básicas con respecto a las cuales se clasifican los grupos de simetría y el comportamiento de las funciones de onda: rotación, reflexión e inversión.

Como hemos dicho anteriormente, en el caso de moléculas diatómicas tenemos un sistema con simetría cilíndrica que posee un eje de rotación C_∞ coincidiendo con el eje internuclear, infinitos planos de simetría conteniendo dicho eje y, en el caso de moléculas homonucleares, un plano perpendicular al eje y un centro de inversión, por lo que las moléculas diatómicas pertenecen al grupo de simetría $C_{\infty v}$ o al $D_{\infty h}$ en el caso de homonucleares. Estaríamos en un caso semejante al de un átomo sometido a un campo

eléctrico fuerte (efecto Stark). En el caso de átomos polielectrónicos se encontraba que, en ausencia de campo eléctrico, los momentos angulares orbitales y de spin de cada electrón individual no conmutaban con el hamiltoniano del sistema debido a la parte de repulsión electrónica, pero sí lo hacía el momento angular electrónico total y el momento angular de spin electrónico total definidos como:

$$(44) \quad L = \sum_i l_i \quad S = \sum_i s_i$$

así como la componente en z del momento angular electrónico: $\hat{L}_z = M_z \hbar$.

El acoplamiento de ambos momentos angulares daba lugar a un momento angular total, J (en el momento de introducir la parte del hamiltoniano spin-órbita; \hat{L}^2 y \hat{S}^2 ya no conmutan con \hat{H}).

Las distintas configuraciones electrónicas en el átomo daban lugar a distintos términos electrónicos, que contenían todos los estados con igual valor de l y s y que tenían en ausencia de perturbación la misma energía, designándose los términos por $^{2s+1}L_J$. Estos niveles tenían degeneración (2J+1) separable por la aplicación de un campo magnético externo (efecto Zeeman) o de un campo eléctrico (efecto Stark; separación de niveles doblemente degenerados $|M_J|$).

En el caso de una molécula diatómica tenemos el mismo problema que en el efecto Stark atómico, una ruptura de la simetría esférica para pasar a una simetría cilíndrica entorno al eje internuclear, por lo que el hamiltoniano total del sistema ya no conmuta con el operador momento angular electrónico total, ni con el momento angular total de spin electrónico, pero sí lo hace con su proyección sobre el eje internuclear, es decir, con su componente z.

$$(45) \quad \hat{L}_z \psi_{el} = \pm \Lambda \hbar \psi_{el} \quad \text{definiendo } \Lambda = |M_L|$$

$$(46) \quad \hat{S}_z \psi_{el} = \Sigma \hbar \psi_{el} \quad \text{definiendo } \Sigma = S, S-1, \dots, -S$$

Si en una primera aproximación se desprecian las repulsiones interelectrónicas, cada electrón de la molécula se asigna a un orbital molecular (OM) y la ψ_{el} es un producto antisimetrizado de spin-orbitales. Cada OM diatómico está caracterizado por un número cuántico m_l , que es la componente axial del momento angular orbital de un electrón en ese OM. El número cuántico λ del OM se define como $\lambda = |m_l|$ y los

orbitales se clasifican según las letras σ , π , δ , ϕ , ... correspondientes a $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$. Cada una de estas letras indica el comportamiento del OM respecto a los elementos de simetría del grupo. Es evidente que salvo para $\lambda = 0$ todos los demás OM están degenerados dos a dos de forma que cada orbital σ tiene un máximo de 2 electrones y cada par de orbitales π , δ , etc. contienen un máximo de 4 electrones.

Al igual que en átomos, a partir de la configuración electrónica molecular se constituyen los estados electrónicos asociados a la configuración. El momento angular sobre el eje Λ y el momento angular de spin S definen términos electrónicos con estados de la misma energía designados como $^{2S+1}\Lambda$ en los que se utilizan las letras griegas mayúsculas Σ , Π , Δ , Φ , X ,... para valores de $\Lambda = 0, 1, 2, 3$, etc. respectivamente y $2S+1$ se denomina multiplicidad del estado (singlete, doblete, triplete, etc.).

Este razonamiento es cierto siempre que $\Lambda=0$ o haya un fuerte acoplamiento spin-electrónico. Como veremos en la sección siguiente, hay que tomar en consideración otros casos de acoplamiento que dan lugar a la caracterización de estados electrónicos por un momento angular electrónico total Ω . Para la discusión de las características de simetría podemos asimilar Λ a Ω .

Para caracterizar el estado electrónico debemos indicar además su comportamiento respecto al resto de elementos del grupo de simetría molecular (reflexión en el plano y centro de simetría en el caso de homonucleares).

Los estados que se comportan simétricamente con respecto a la reflexión en el plano que contiene al eje internuclear se denominan + y los que son asimétricos se designan -. Como ya se ha mencionado, los estados con $\Lambda = 0$ (Σ) son no degenerados y tendremos estados Σ^+ y Σ^- con diferente energía, mientras que para los estados con $\Lambda \neq 0$ doblemente degenerados no los distinguiremos (aunque veremos posteriormente que al tener en cuenta el acoplamiento electrónico-rotacional se produce un ligero desdoblamiento llamado "desdoblamiento Λ ")

Como hemos mencionado anteriormente, en el caso de moléculas diatómicas con dos átomos de la misma carga (p.ej. $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$..) el campo en que se mueven los electrones tiene un centro de inversión. En el caso de que la función electrónica permanezca inalterada por la inversión, el estado se define como g, (del alemán "gerade") y en el caso de que cambie de signo como u ("ungerade" o impar). Esta

propiedad se aplica tanto a estados electrónicos degenerados como no degenerados y, en el caso de estados degenerados, se puede demostrar que todos los componentes tienen el mismo comportamiento con respecto al centro de inversión. El spin electrónico no influye en esta propiedad de simetría por lo que todos los componentes de un estado multiplete son g o u . En principio esta propiedad de simetría se cumple para moléculas cuyos dos átomos poseen la misma carga, independientemente de que la molécula sea o no homonuclear. Hasta cierto punto, incluso moléculas cuyos núcleos difieren sólo en una unidad de carga, como el CN poseen esta simetría hasta cierto grado.

2.2 Caracterización de estados vibrorrotacionales.

El hamiltoniano completo para una molécula diatómica conmuta con el operador paridad (denotado como $\hat{\Pi}f(x)=f(-x)$, inversión de las coordenadas cartesianas de todas las partículas) y, por tanto, podremos caracterizar los estados moleculares como pares o impares. Como en la aproximación de Born-Oppenheimer la función de onda total es separable, podemos estudiar el comportamiento de cada componente de la función de onda total por separado para ver la simetría total del estado. En este caso hay que tener en cuenta que la función nuclear se resuelve utilizando unos ejes fijos en el espacio (excepto por la traslación), mientras que la función electrónica se analiza frente a unos ejes fijos en la molécula, definiendo z como el eje internuclear. Para estudiar la paridad hemos de emplear los ejes fijos en el espacio. Se puede demostrar que el efecto de la inversión de las coordenadas electrónicas equivale a un plano de reflexión con respecto al plano xz que contiene los núcleos. Como acabamos de ver, podemos caracterizar directamente nuestros estados electrónicos como pares o impares: los estados $+$ serán pares y los estados $-$ serán impares.

En el caso de la función vibracional, al depender sólo de la distancia internuclear, una inversión en las coordenadas no tiene ningún efecto, por lo que la función vibracional es siempre par.

Nos queda estudiar solamente la paridad de los estados rotacionales, que será la misma que la de los armónicos esféricos $\Psi_J^M(\varphi, \phi)$, que es par o impar dependiendo de que J lo sea, es decir:

$$(47) \quad \hat{\Pi} \Psi_J^M(\varphi, \phi) = (-1)^J \Psi_J^M(\varphi, \phi)$$

Los niveles rotacionales de una moléculas diatómica se clasifican según el comportamiento de la función de estado total; el nivel rotacional será positivo o negativo dependiendo de que la función total permanezca inalterado o cambie de signo al aplicar una inversión respecto al origen. El carácter par o impar dependerá por tanto del carácter de la función rotacional y de la función electrónica de forma que nuestra función de onda total tendrá paridad par (+) para J par e impar (-) para J impar para los estados electrónicos pares ($\Sigma^+, 0^+$) y al revés para los estados electrónicos impares ($\Sigma^-, 0^-$). En el caso de estados electrónicos con $\Lambda \neq 0$ que están doblemente degenerados tendremos para cada J un estado + y otro - que solamente se distinguen cuando se produce "desdoblamiento Λ ".

En el caso de moléculas homonucleares hemos de considerar el comportamiento de la función total con respecto al centro de inversión. En este caso para los estados electrónicos g, los niveles con J par son simétricos (s) y los estados con J impar son antisimétricos (a), ocurriendo lo contrario para el caso de estados electrónicos u.

Para el caso de moléculas no homonucleares pero con núcleos de la misma carga, seguiremos teniendo estados electrónicos caracterizados como g y u, pero la característica a o s no aparece para la función total.

Podemos resumir todo lo expuesto con la representación de la estructura de niveles para dos casos concretos: el estado fundamental de la molécula $^{130-130}\text{Te}_2$ ($X^1 0_g^+$) y el estado $B^1 \Pi_u$ de la molécula Na_2 .

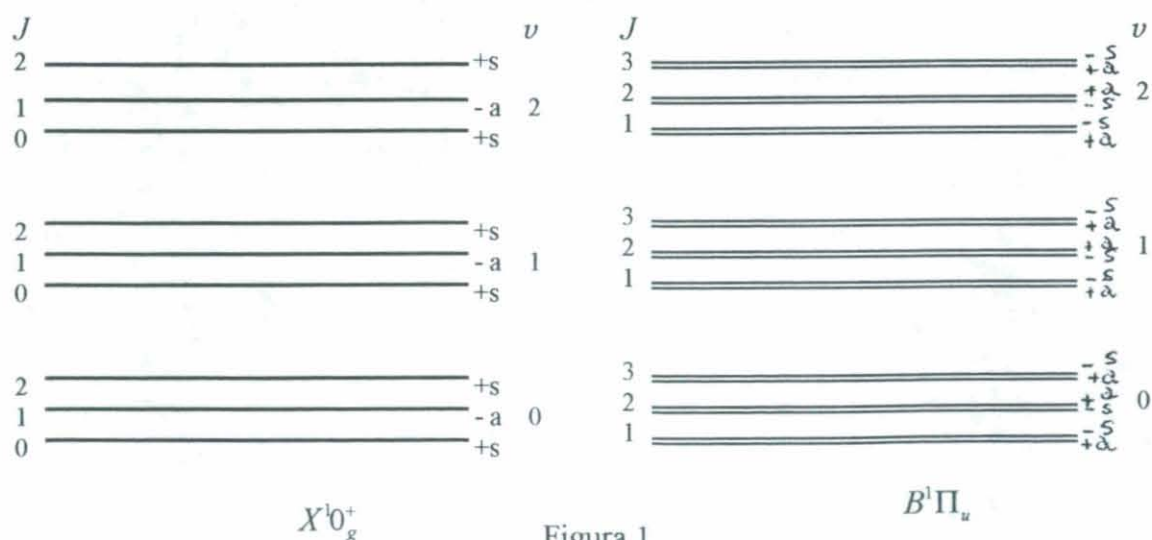


Figura 1

3. Acoplamiento electrónico - rotacional.

Al hacer el estudio inicial sobre el hamiltoniano de una molécula diatómica tomamos éste para su resolución como separable en varios movimientos (movimiento electrónico, de rotación nuclear, de vibración a lo largo del eje, de traslación) sin considerar ninguna interacción entre ellos. Como hemos visto posteriormente esta aproximación requiere introducir varias mejoras considerando estas interacciones como perturbaciones del hamiltoniano inicial.

En primer lugar hemos considerado la **interacción electrónica vibración**, escogiendo como niveles vibracionales los de la curva de potencial del estado electrónico correspondiente, ya que dicho potencial considera la dependencia de la E_{el} con la distancia internuclear.

En segundo lugar hemos tenido en cuenta el **acoplamiento vibración-rotación** al utilizar como expresión para los términos de energía rotacional el modelo de rotor vibrante con el desarrollo de Dunham.

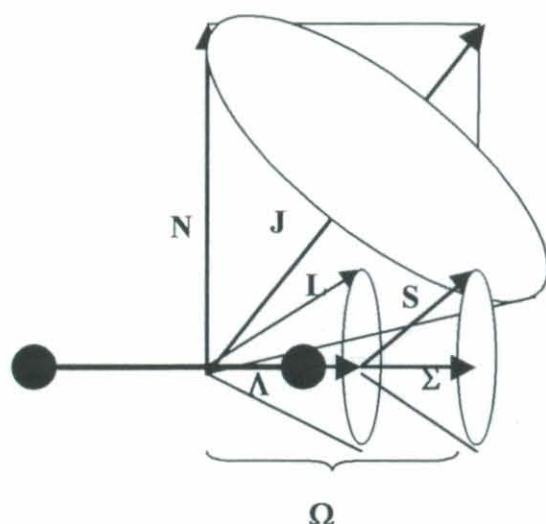
Por otro lado hemos tenido en cuenta el **acoplamiento spin electrónico** al considerar nuestras funciones electrónicas como productos antisimetrizados de spin orbitales.

Tenemos que considerar ahora el **acoplamiento electrónico-rotacional**; como veremos, esta consideración aporta una corrección muy pequeña a los términos de energía para cada estado.

Al igual que hemos visto en átomos, los diferentes momentos angulares de la molécula (electrónico, spin electrónico, rotacional) forman una componente de momento angular total de la molécula que llamamos \vec{J} . Pero en este caso, al tener una simetría cilíndrica a lo largo del eje internuclear, tendremos que tener en cuenta la componente de \vec{J} sobre el eje. Dependiendo del tipo de molécula, el acoplamiento de los diferentes momentos angulares sobre el eje va a dar lugar a diferentes casos conocidos como **casos de Hund**. Veremos qué números cuánticos describen cada nivel rotacional dependiendo del estado electrónico que tenemos, qué propiedades de simetría tienen las correspondientes autofunciones y qué corrección introducen los diversos acoplamientos en la energía rotacional.

3.1 Casos de Hund

La situación la podríamos resumir como sigue:



Como hemos visto anteriormente, la componente del momento angular electrónico sobre el eje internuclear se denomina $\Lambda = |M_L|$ y da lugar a estados doblemente degenerados para $\Lambda \neq 0$. Igualmente tenemos la componente del momento angular de spin electrónico sobre el eje designada por Σ . En algunos casos el acoplamiento de estos dos momentos sobre el eje se produce por separado dando lugar a una componente total electrónica Ω que debe acoplarse al momento rotacional. En el caso de que $\Lambda = \Sigma = 0$ tenemos estados $^1\Sigma^+$, no se produce ningún acoplamiento y estamos en el caso de un rotor vibrante puro. Pero en el caso de que no lo sean, tenemos que ver cómo se produce dicho acoplamiento, ya que en estas circunstancias ninguno de los momentos angulares es realmente una constante del movimiento y sí lo es el momento angular total.

Podemos distinguir cuatro tipos de acoplamientos dependiendo de las moléculas, aunque algunas presentan un comportamiento intermedio entre dos casos.

3.1.1 Caso a de Hund

Sería el caso visto anteriormente, en el que la interacción más importante es la electrostática, que acopla el movimiento angular electrónico y el de spin por separado al eje molecular. Tendremos por tanto definido Λ , Σ y $\Omega = \Lambda + \Sigma$. El momento angular rotacional N , dispuesto perpendicularmente al eje internuclear toma valores enteros $N =$

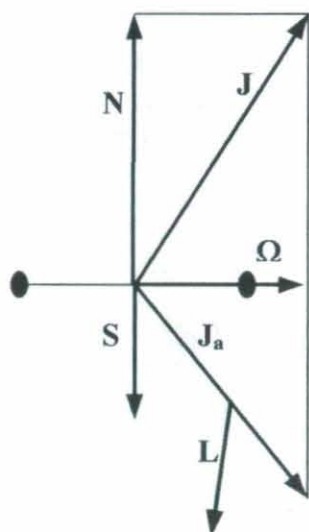
0,1,2 y se acopla a Ω formando el momento angular total J. Por tanto en el movimiento se conservan \hat{J}^2 , \hat{J}_z y Ω . El número cuántico J toma los valores $J=\Omega+N$ y su límite inferior es Ω . Denotamos estos estados como: $^{2\Sigma+1}\Lambda_{\Omega}$.

El término de energía rotacional modificado por el acoplamiento electrónico viene expresado como:

$$(48) \quad F_v(J) = B_v [J(J+1) - \Omega^2].$$

3.1.2 Caso c de Hund

Es típico de moléculas de átomos muy pesados. Semejante al **caso a**, aquí el acoplamiento espín-órbita electrónico es tan grande que L y S no se acoplan por separado al eje, sino que lo hace la resultante de su acoplamiento, J_a . Por tanto Σ y Λ no están definidas en este caso y se denomina Ω a la proyección de J_a sobre el eje. Nuevamente el momento angular total J resulta del acoplamiento de Ω con el momento rotacional N



y tenemos estados con valores de $J=\Omega+N$ y límite inferior Ω . Ya que Λ no está definido, el estado electrónico se denota por: Ω .

El término de energía corregida es:

$$(49) \quad F_v(J) = B_v [J(J+1) - \Omega^2]$$

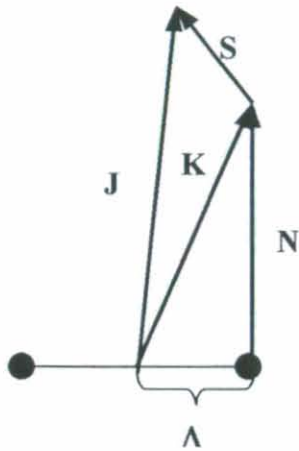
Este sería el caso de los estados electrónicos de la molécula de Te_2 .

3.1.3 Caso b de Hund

En el caso de que $\Lambda=0$ pero $S \neq 0$, el momento angular de spin electrónico está muy débilmente acoplado al eje internuclear. De hecho, el momento angular total de spin electrónico permanece fijo en una orientación espacial mientras la molécula rota a su alrededor. El momento de spin se acopla directamente con el momento rotacional formando el momento angular total J que toma valores entre $J+S$ y $J-S$. Cada nivel

rotacional J está desdoblado en $2S+1$ componentes, es decir, el número de componentes es igual a la multiplicidad.

Este caso también puede darse en algunos casos cuando $\Lambda \neq 0$ pero S no está acoplado al eje. En este caso Λ sí está definida y forma una componente K por acoplamiento con el momento rotacional N .

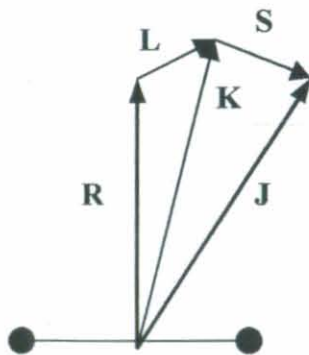


El número cuántico K toma valores $K=\Lambda, \Lambda+1, \dots$ y $J=K+S, \dots, K-S$. Observar que para un estado singlete no habría distinción entre **caso a** y **caso b** ya que en este caso $\Omega=\Lambda$ y $K=J$. Los estados se denotan como: $^{2s+1}\Lambda$ y la expresión del término de energía rotovibracional sería:

$$(50) \quad F_v(J) = B_v [J(J+1) - \Lambda^2]$$

3.1.4 Caso d de Hund

Por último este caso se da cuando el momento angular electrónico total está muy débilmente acoplado al eje pero hay una interacción muy fuerte en la dirección del eje de rotación. Aquí el momento angular de rotación se denota por R y toma los valores $0, 1, 2, \dots$. R se acopla a L dando un momento angular total K sin tener en cuenta el spin.



K toma valores entre $|R+L|$ y $|R-L|$ y habrá por tanto $2L+1$ valores de K para cada valor de R , y la expresión del término de energía rotovibracional, esta vez en función de R sería:

$$(51) \quad F_v(R) = B_v R(R+1)$$

3.2 Casos intermedios y efecto de desacoplamiento.

Los casos de acoplamientos que acabamos de contemplar representan obviamente situaciones límite idealizadas, aunque en general suelen representar bien la estructura espectral para niveles rotacionales bajos. Sin embargo, es frecuente observar desviaciones de estos casos límite debidas a interacciones que no se han tenido en cuenta y que cobran importancia a medida que aumenta el valor de J . Así es frecuente que dentro de la misma molécula y para el mismo estado, se produzca una "transición" de un caso de acoplamiento a otro para valores de J altos. Comentaremos aquí dos casos que nos interesan especialmente ya que afectan a la estructura espectral de los dos sistemas estudiados: el desdoblamiento Λ y la transición del caso b al caso c de Hund.

3.2.1 Desdoblamiento Λ

Ya hemos visto en la caracterización de estados electrónicos que para todos los estados con $\Lambda \neq 0$ existe una doble degeneración de estados para cada valor de J . En los casos a y b de Hund se ha omitido la interacción del momento angular L con la rotación del núcleo. Para valores altos de J esta interacción se va incrementando y provoca un desdoblamiento conocido como desdoblamiento Λ . En general este desdoblamiento es muy pequeño (décimas o centésimas de cm^{-1}) y, en el caso de multipletes es general mayor a medida que disminuye Ω (ver figura 2).

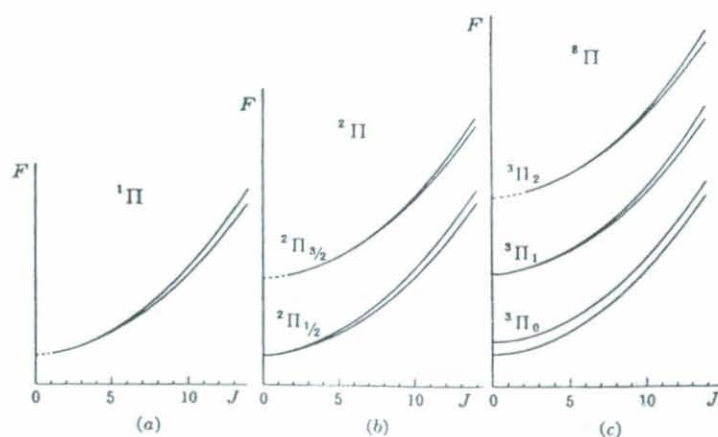


Figura 2

Así por ejemplo, el estado $B^1\Pi_u$ de la molécula de Na_2 presenta, para J del orden de 30 un desdoblamiento aproximado de 0.01 cm^{-1} . Aunque este desdoblamiento en energía no es muy significativo, veremos posteriormente que juega un papel fundamental en la estructura del espectro.

3.2.2 Transición del caso b al caso c de Hund

Este tipo de transición es especialmente importante para estados con $\Lambda=0$, ya que en el caso de que $\Lambda \neq 0$, el acoplamiento spin-órbita es muy débil. Para el caso de estados Σ multipletes procedentes de $L \neq 0$, se produce un desacoplamiento del momento angular con el campo eléctrico sobre el eje al disminuir este para estados vibracionales altos, ya que la distancia internuclear es mayor. Desaparece el número cuántico K y se observa un desdoblamiento del multiplete. En la figura 3 se muestra la correspondencia entre ambos casos. El caso b corresponde al estado fundamental de la molécula de O_2 mientras que el caso c es típico de la molécula de Te_2 en la que se observa un estado fundamental $X0_g^+$ y un primer estado excitado 1_g a unos 2000 cm^{-1} de éste.

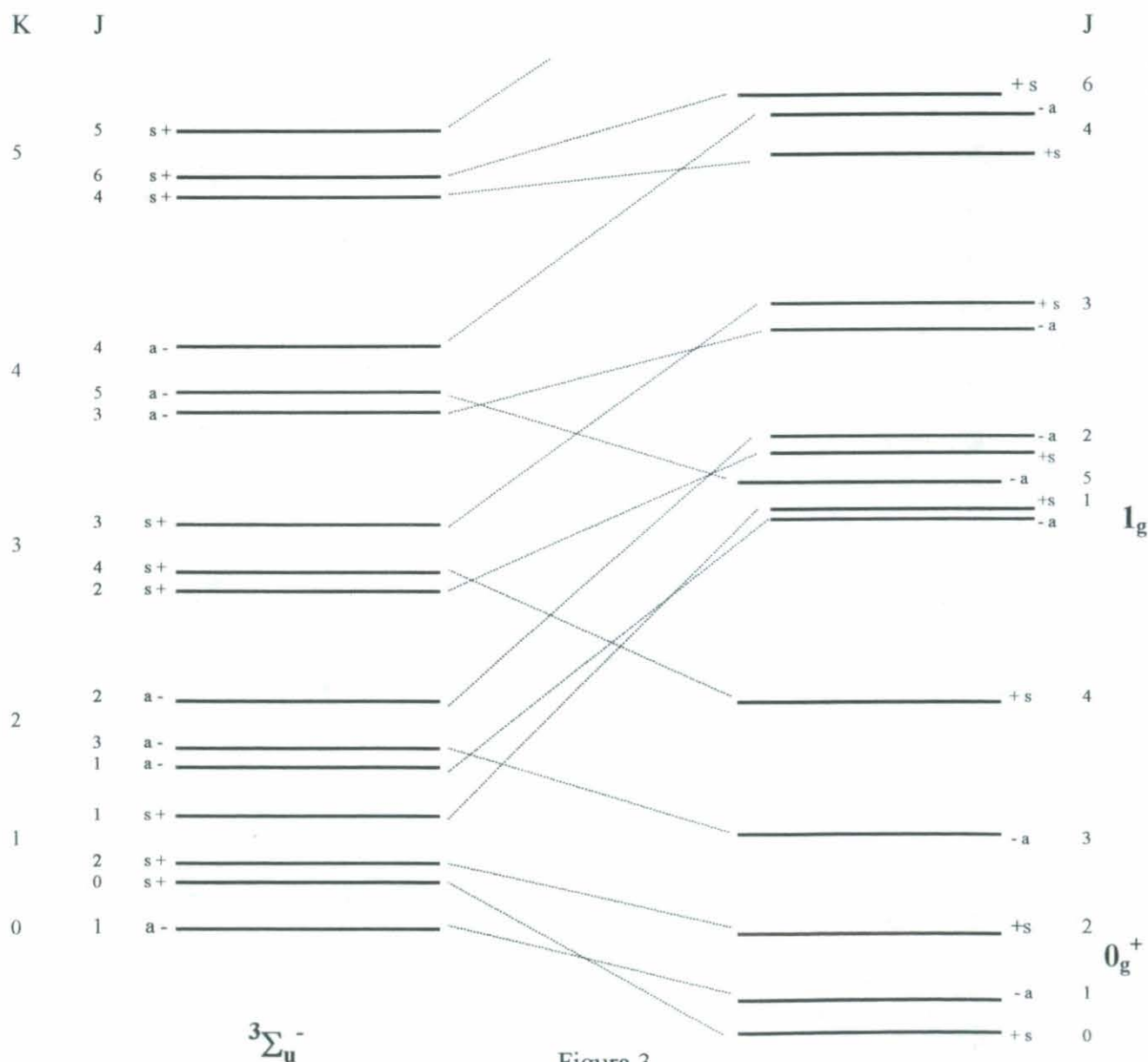


Figura 3

4. Transiciones electrónicas: Momento de transición y reglas de selección.

De acuerdo con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, las autofunciones del hamiltoniano total de un sistema, Ψ_m

$$(52) \quad \hat{H}_{tot} \Psi_m = E_m \Psi_m$$

forman un conjunto completo ortonormal de funciones de base en el espacio en que está definido el hamiltoniano, de forma que cualquier estado del sistema puede expresarse con una función:

$$(53) \quad \Phi = \sum_m a_m \Psi_m$$

En un estado estacionario del sistema definido por Ψ_m , $a_m=1$ y $a_n=0$ para todo $n \neq m$.

Si se introduce una perturbación dependiente del tiempo en el sistema (p.ej. interacción con radiación electromagnética), el sistema tiene una probabilidad distinta de 0 de encontrarse en otro estado de forma que la función que describe el sistema será:

$$(54) \quad \Phi = \sum_i a_m(t) \Psi_m$$

El sistema cumple ahora la ecuación. $[\hat{H} + \hat{H}']\Phi = E\Phi$ y la variación de los coeficientes a_m con el tiempo es función de los elementos de matriz:

$$(55) \quad \langle \Psi_n | \hat{H}' | \Psi_m \rangle$$

Si consideramos la interacción de la radiación electromagnética con una molécula como una interacción tipo dipolo eléctrico, tendremos que evaluar los elementos de matriz:

$$(56) \quad R_{nm} = \langle \Psi_n | \hat{\mu} | \Psi_m \rangle$$

donde R_{nm} es la integral momento de transición y $\hat{\mu}$ el operador momento dipolar que tiene la expresión:

$$(57) \quad \hat{\mu} = -\sum_i e r_i + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e r_{\alpha} = \hat{\mu}_{el} + \hat{\mu}_n$$

donde el subíndice i corre sobre las coordenadas electrónicas y el subíndice α sobre las nucleares.

Dentro de la aproximación adiabática ($\Psi_m = \psi_{el} \cdot \frac{1}{R} \cdot \psi_{vib} \cdot \psi_{rot}$) tendremos entonces:

$$(58) \quad R_{nm} = \int \psi_{el}^{*n} \cdot \frac{1}{r} \psi_{vib}^{*n} \cdot \psi_{rot}^{*n} [\hat{\mu}_n + \hat{\mu}_{el}] \psi_{el}^m \cdot \frac{1}{r} \psi_{vib}^m \cdot \psi_{rot}^m \cdot d\tau_e d\tau_n =$$

$$\int \psi_{el}^{*n} \psi_{el}^m d\tau_e \int \cdot \frac{1}{r} \psi_{vib}^{*n} \cdot \psi_{rot}^{*n} [\hat{\mu}_n] \frac{1}{r} \psi_{vib}^m \cdot \psi_{rot}^m \cdot d\tau_n +$$

$$\int \psi_{el}^{*n} \cdot \frac{1}{r} \psi_{vib}^{*n} \cdot \psi_{rot}^{*n} [\hat{\mu}_{el}] \psi_{el}^m \cdot \frac{1}{r} \psi_{vib}^m \cdot \psi_{rot}^m \cdot d\tau_e d\tau_n$$

En el caso de transiciones entre distintos estados electrónicos, el primer factor del primer sumando se anula, ya que para dos soluciones del hamiltoniano electrónico:

$$(59) \quad \langle \psi_{el}^n | \psi_{el}^m \rangle = \delta_{nm}$$

Queda por tanto la parte correspondiente al momento dipolar electrónico. Considerando que la parte vibrorrotacional de la función de onda no depende de las coordenadas electrónicas y que la función electrónica depende de las nucleares como parámetro, podemos reagrupar la ecuación (58) como:

$$(60) \quad R_{nm} = \int \frac{1}{r} \psi_{vib}^{*n} \cdot \psi_{rot}^{*n} \left[\int \psi_{el}^{*n} \cdot \hat{\mu}_{el} \psi_{el}^m d\tau_e \right] \frac{1}{r} \psi_{vib}^m \cdot \psi_{rot}^m \cdot d\tau_n$$

La integral sobre las coordenadas electrónicas nos da la *función momento dipolar electrónico*, que será función de las coordenadas nucleares y, en el caso de moléculas diatómicas, en función de la distancia internuclear, expresándose habitualmente como $D(R)$.

De la ecuación (60) sacamos dos conclusiones importantes:

a) por un lado, la evaluación de los casos en los que esta integral se anula, nos da las **reglas de selección** para una transición electrónica.

b) cuando la integral no se anula y la transición es posible, la **intensidad de la transición** es directamente proporcional a la probabilidad de que se produzca:

$$R_{nm} = 0 ; \text{ Reglas de selección.}$$

$$R_{nm} \neq 0; I_{nm} \propto |R_{nm}|^2$$

4.1 Reglas de selección para transiciones electrónicas

Como se ha mencionado, la caracterización por propiedades de simetría de las funciones moleculares facilita en gran medida la obtención de las reglas de selección, ya que permite evaluar cuándo se anula la integral momento de transición R_{nm} .

Para que una integral cualquiera $\int F(r).dr$, sea distinta de cero, la función $F(r)$ no puede ser una función antisimétrica, ya que se anularía. Ya que las funciones de onda pertenecen al mismo grupo de simetría que el hamiltoniano de la molécula, se comportan como simétricas o antisimétricas con respecto a todas las operaciones de simetría del grupo. Por tanto podemos establecer que cada integral (elemento de matriz) de la ec.(55), para no anularse debe pertenecer a la representación totalmente simétrica del grupo de simetría molecular, es decir, la transición $\Psi_n \rightarrow \Psi_m$ será permitida si el producto directo de las representaciones $\Gamma_n \otimes \Gamma_{\hat{O}} \otimes \Gamma_m$ es igual o contiene la representación totalmente simétrica del grupo (Σ^+ para el caso de moléculas diatómicas o lineales y Σ_g^+ para el caso de diatómicas homonucleares). Es decir, el integrando no puede cambiar de signo al aplicar cualquier elemento de simetría del grupo, ya que el valor de una integral definida es independiente del sistema de coordenadas elegido. $\Gamma_{\hat{O}}$ es la representación del operador correspondiente a la interacción que estemos considerando. En el caso de considerar sólo interacción dipolo eléctrico, $\hat{O} = \hat{M}$:

$$(61) \quad \hat{M} = \vec{\mu} \cdot \vec{E} = \mu_x \cdot E_x + \mu_y \cdot E_y + \mu_z \cdot E_z$$

El operador momento dipolar se transforma con las mismas representaciones irreducibles que las coordenadas cartesianas. Para el caso de diatómicas, la coordenada z pertenece a la representación Σ^+ o Σ_u^+ , mientras que las coordenadas x e y se transforman como un par de acuerdo con la representación doblemente degenerada Π o Π_u .

Dentro de las reglas de selección debemos distinguir entre las reglas que rigen para cualquier caso de acoplamiento o reglas generales, y las reglas específicas para cada caso de acoplamiento, dependiendo de qué números cuánticos están definidos. La obtención de las reglas de selección generales es bastante intuitiva, mientras que las específicas no son tan claras, por lo que nos limitaremos a enumerarlas.

a) Reglas generales, independientemente del caso de acoplamiento:

- La variación del número cuántico del momento angular total J debe cumplir:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{con la restricción} \quad J=0 \not\longleftrightarrow J=0$$

- Los términos positivos sólo conectan con los negativos y viceversa:

$$+ \longleftrightarrow -; + \not\longleftrightarrow +; - \not\longleftrightarrow -$$

Las tres componentes del momento dipolar cambian de signo por una reflexión con respecto al origen. Ya que el signo de la integral no puede depender de una transformación de las coordenadas, el carácter de ambas funciones de onda debe ser distinto para que la integral no se anule.

- Para moléculas homonucleares, los términos simétricos sólo combinan con simétricos y los antisimétricos con antisimétricos:

$$s \longleftrightarrow s; a \longleftrightarrow a; a \not\longleftrightarrow s$$

El razonamiento en este caso es similar al anterior; Si los dos núcleos son idénticos, el momento dipolar no cambia de signo por un intercambio de estos, por lo que las funciones de coordenadas deben tener el mismo carácter.

- Para moléculas con núcleos de la misma carga, los estados electrónicos pares sólo combinan con impares y viceversa:

$$g \longleftrightarrow u; \quad g \not\longleftrightarrow g; \quad u \not\longleftrightarrow u$$

Para dos núcleos de la misma carga, el operador momento dipolar electrónico pertenece a las representaciones Σ_u^+ y Π_u por lo que, para que la integral con las funciones electrónicas pertenezca a una representación de carácter g, ambas funciones deben tener distinto carácter.

Aparte de estas reglas de selección generales, hay que considerar las reglas de selección para cada caso particular de interacción electrónica-rotacional:

b) Reglas para los casos a y b

- Para los casos a y b el número cuántico Λ está definido y debe cumplir:

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$$

además, en el caso de que ambos estados tengan $L=0$ sólo conectan estados pares con pares e impares con impares, es decir: $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ y $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$.

- También en este caso está definido S y se debe cumplir $\Delta S = 0$, es decir, sólo conectan estados de la misma multiplicidad.

b.1) reglas sólo para el caso a:

En este caso, al tener definidos Σ y Ω , tenemos otras dos restricciones:

- $\Delta\Sigma = 0$
- $\Delta\Omega = 0, \pm 1$, con la salvedad $\Delta J \neq 0$ para $\Omega = 0 \rightarrow \Omega = 0$

b.2) reglas sólo para el caso b:

En este caso tenemos definido el número cuántico k y debe cumplir:

- $\Delta k = 0, \pm 1$, con la salvedad $\Delta k \neq 0$ para transiciones $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$

c) Reglas para el caso c:

En el caso c de Hund, sólo tenemos J y Ω bien definidas, luego a parte de las reglas generales sólo cumple la restricción:

$$\Delta\Omega = 0, \pm 1, \text{ con la salvedad } \Delta J \neq 0 \text{ para } \Omega = 0 \rightarrow \Omega = 0$$

De manera análoga al caso a tenemos para estados con $\Omega = 0$ la restricción de los estados pares o impares:

$$0^+ \leftrightarrow 0^+ \text{ y } 0^- \leftrightarrow 0^-$$

4.2 Intensidad de líneas de fluorescencia

4.2.1 Intensidad de una línea espectral en emisión

La intensidad de una línea espectral en emisión se define como la energía emitida por la fuente por segundo. Si hay N_n moléculas en el estado inicial y si A_{nm} es la fracción de moléculas en el estado inicial que efectúan la transición $n \rightarrow m$ por segundo, entonces:

$$(62) \quad I_{em}^{nm} = N_n hc \tilde{\nu}_{nm} A_{nm}$$

donde $hc \tilde{\nu}_{nm}$ es la energía de cada cuanto de luz de número de onda $\tilde{\nu}_{nm}$ emitido en la transición. A_{nm} es el coeficiente de Einstein de probabilidad de emisión espontánea, que se deriva de la variación de los coeficientes de la ecuación (54) con respecto al tiempo y que en el caso de considerar sólo interacciones dipolo-dipolo tiene la expresión:

$$(63) \quad A_{nm} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{nm}^3}{3h} |R_{nm}|^2$$

Por tanto, encontramos para la intensidad de una línea en emisión:

$$I_{em}^{nm} \propto \tilde{\nu}_{nm}^4 |R_{nm}|^2$$

La definición de la intensidad de una línea en absorción es más complicada debido al efecto de la anchura natural de línea, que puede despreciarse para capas de absorción suficientemente finas. Si Δx es el grosor de la capa y ρ_{nm} la densidad de radiación del haz incidente de número de onda $\tilde{\nu}_{nm}$, la intensidad de absorción, es decir, la energía absorbida del haz incidente de 1cm^2 de sección viene dada por:

$$(64) \quad I_{abs}^{nm} = \rho_{nm} \Delta x hc \tilde{\nu}_{nm} N_m B_{nm}$$

donde N_m es el número de moléculas por cm^3 del estado inicial y B_{nm} es el coeficiente de Einstein o probabilidad de absorción. El factor $\rho_{nm} N_m B_{nm}$ representa el número de transiciones por cm^3 producido por la radiación incidente.

Si $I_0^{nm} = c\rho_{nm}$ es la intensidad de la radiación incidente, la I_{abs}^{nm} también puede expresarse como:

$$(65) \quad I_{abs}^{nm} = I_0^{nm} N_m B_{nm} h \tilde{\nu}_{nm} \Delta x$$

Estamos asumiendo que la radiación incidente tiene una intensidad constante para un intervalo de números de onda alrededor de $\tilde{\nu}_{nm}$ suficiente para cubrir toda la anchura de la línea. Tanto ρ_{nm} como I_0^{nm} están expresadas en términos de energía por unidad de intervalo de número de onda.

Para B_{nm} la mecánica ondulatoria nos da la expresión:

$$(66) \quad B_{nm} = \frac{8\pi^3}{3h^2 c} |R_{nm}|^2$$

lo que implica que:

$$(67) \quad B_{nm} = \frac{1}{8\pi h c \tilde{\nu}_{nm}^3} A_{nm}$$

por tanto tenemos para la intensidad de una línea en absorción para capas finas:

$$I_{abs}^{nm} \propto \tilde{\nu}_{nm} |R_{nm}|^2$$

Las ecuaciones anteriormente descritas son aplicables solamente al caso de que los estados tanto inicial como final sean estados no degenerados. En el caso de estados degenerados, con degeneraciones d_n y d_m respectivamente debemos escribir:

$$(68) \quad A_{nm} = \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{nm}^3}{3h} \frac{\sum |R_{n_i m_k}|^2}{d_n} \quad \text{y} \quad B_{nm} = \frac{8\pi^3}{3h^2 c} \frac{\sum |R_{n_i m_k}|^2}{d_m}$$

donde i y k corren sobre los subniveles de los niveles degenerados n y m respectivamente y la suma se extiende a todas las posibles combinaciones de subniveles.

Si inicialmente en un experimento hay N_n^0 moléculas en el estado n , y si no se producen más moléculas en ese estado, se deduce inmediatamente de la definición de

probabilidad de transición que habrá un decrecimiento exponencial del número de átomos en el estado n , de forma que:

$$(69) \quad N_n = N_n^0 e^{-A_{nn}t}$$

en el caso de que $n \rightarrow m$ fuese la única transición posible desde el estado n . En el caso de que hubiese más transiciones posibles tendríamos la expresión:

$$(70) \quad N_n = N_n^0 e^{-\left(\sum_m A_{nm}\right)t}$$

el **tiempo de vida media** para el estado n se define como:

$$(71) \quad \tau_n = \frac{1}{\sum_m A_{nm}}$$

Para transiciones permitidas de dipolo eléctrico, τ es del orden de 10^{-8} s. Si las transiciones de dipolo eléctrico no están permitidas, la vida media del estado es mucho mayor, del orden de 10^{-3} s para transiciones de dipolo magnético e incluso del orden de 1 s para transiciones cuadrupolo. Este tipo de estados se suelen denominar metaestables.

4.2.2 Intensidad de una serie de fluorescencia

Hemos definido una serie de fluorescencia como el conjunto de líneas correspondientes a la transición desde un sólo estado vibrorrotacional (v', J') del estado electrónico superior, a los distintos niveles vibracionales del estado electrónico inferior. Por tanto, para cada línea de la serie, la probabilidad de transición vendrá dada por la expresión:

$$(72) \quad A_{n,v',J'}^{m,v'',J''} = \frac{64\pi^4 (\tilde{\nu}_{n,v',J'}^{m,v'',J''})^3}{3h} \frac{|R_{n,v',J'}^{m,v'',J''}|^2}{2J'+1}$$

donde $2J'+1$ es la degeneración de cada nivel vibrorrotacional del estado superior.

Aplicando las reglas de selección que acabamos de ver, encontramos que, en el caso de que la transición entre los dos estados electrónicos esté permitida, tendremos transiciones desde el nivel excitado a todos los niveles vibracionales inferiores, dado que no existe ninguna restricción para el número cuántico vibracional. Por cada banda

vibracional tendremos dos o tres líneas dependiendo de las características de ambos estados electrónicos:

$$\text{Línea P: } \Delta J = -1 \quad J' \rightarrow J'' = J' + 1$$

$$\text{Línea R: } \Delta J = +1 \quad J' \rightarrow J'' = J' - 1$$

$$\text{Línea Q: } \Delta J = 0 \quad J' \rightarrow J'' = J'$$

La intensidad para la serie completa de fluorescencia será por tanto:

$$(73) \quad I_{n\nu'J'} = N_{n\nu'J'} \cdot hc \cdot \sum_{\nu''} \tilde{\nu}_{n\nu'J'}^{m,\nu'',J''} A_{n\nu'J'}^{m,\nu'',J''}$$

donde el sumatorio se extiende a todos los estados vibracionales del estado electrónico inferior, incluyendo el continuo y estaría compuesto en realidad de dos sumatorios correspondientes a las ramas R y P o de tres (R, P y Q) en el caso de que las transiciones con $\Delta J = 0$ estén permitidas

4.2.3 Distribución de intensidades. Principio de Franck-Condon

Se puede demostrar¹⁷, que para dos valores J' y J'' dados, la parte rotacional de la ecuación (60) es una constante, por lo que la expresión para el momento de transición electrónico quedará como:

$$(74) \quad R_{n\nu'J'}^{m,\nu'',J''} = cte_{(J',J'')} \int \psi_{\nu'}^* [D_{nm}(R)] \psi_{\nu''} dR$$

Por tanto, el cálculo de probabilidades de emisión espontánea implica la obtención de una función momento de transición electrónico $D_{nm}(R)$; como veremos en el siguiente capítulo, hay varias formas de abordar este problema. El caso más sencillo y aplicable en muchos casos es considerar la función como una constante que sale fuera de la integral:

$$(75) \quad R_{n\nu'J'}^{m,\nu'',J''} = cte_{(J',J'')} \bar{D}_{nm} \int \psi_{\nu'}^* \psi_{\nu''} dR = \bar{D}_{nm} \langle \nu' | \nu'' \rangle$$

y la probabilidad de transición para una línea de la serie tendrá la expresión

$$(76) \quad A_{n\nu'J'}^{m,\nu'',J''} = \frac{64\pi^4 (\tilde{\nu}_{n\nu'J'}^{m,\nu'',J''})^3}{3h} \frac{S_{J',J''}}{2J'+1} \bar{D}_{nm}^2 q_{\nu'\nu''}$$

donde $S_{JJ'}$ es el llamado **Factor de Hönl-London** que toma en cuenta la constante perteneciente a la parte rotacional de la función a la que nos referíamos anteriormente y que toma diferentes valores dependiendo del tipo acoplamiento rotacional electrónico que tengamos. Estos factores se tratarán con más detalle en la parte referida al cálculo teórico del próximo capítulo. $q_{\nu'\nu''}$ son los llamados factores de **Franck-Condon**, que nos indican el grado de solapamiento entre la función vibracional del nivel inicial (ν') y las de los niveles vibracionales del estado electrónico inferior, (ν''). En este caso vemos que la distribución de intensidades en una serie depende fundamentalmente del grado de solapamiento, y encontraremos habitualmente dos máximos en la serie de fluorescencia, coincidiendo con los dos puntos de retroceso clásicos del nivel vibracional ν' , uno a valores de ν'' bajos y otro a valores altos. La diferencia entre ambos máximos dependerá en gran medida de la diferencia del radio de equilibrio R_e para los dos estados electrónicos implicados.

4.3 Estructura de espectros LIF de Na₂ y Te₂:

A continuación estudiaremos en detalle la estructura que es previsible esperar de los espectros LIF para las dos moléculas diatómicas en estudio, según su caso de acoplamiento, distribución de niveles electrónicos y reglas de selección.

4.3.1 Estructura en espectros de Na₂

El estado fundamental de la molécula de Na₂ corresponde a un $X^1\Sigma_g^+$ y los cuatro primeros estados excitados a $1^3\Sigma_u^+$, $1^3\Pi_u$, $A^1\Sigma_u^+$ y $B^1\Pi_u$. Tanto el primer como el segundo estado excitado no son accesibles directamente por excitación del estado fundamental debido a la multiplicidad. El estado $A^1\Sigma_u^+$ se encuentra a unos 15000 cm⁻¹ del estado fundamental y no es accesible con el láser de Argón; por otra parte, este sistema de bandas ha sido ampliamente estudiado por Stwalley¹⁸. La excitación al estado $B^1\Pi_u$ si esta permitida por las reglas de selección y esta situado a unos 20300 cm⁻¹ por lo que es susceptible de excitación con el láser de Ar⁺.

Sistema de bandas $^1\Pi_u \leftrightarrow ^1\Sigma_g^+$

En la figura 4 se muestra un esquema de niveles del sistema de bandas. Al ser transiciones entre estados singletes no es necesario distinguir entre casos de acoplamiento a y b de Hund. Teniendo en cuenta las reglas de selección generales vemos que están permitidas transiciones con $\Delta J = 0, \pm 1$ y podremos tener por tanto ramas P, R y Q pero con una particularidad: debido a la regla de selección $+\leftrightarrow -$, si se produce una excitación P ($\Delta J = -1$) tendremos emisión P y R, al igual que si la excitación es R ($\Delta J = +1$), pero si la excitación es Q ($\Delta J = 0$), obtendremos sólo respuesta Q; es decir, tendremos series de dobletes o de singletes. Por esta misma razón no es apreciable el desdoblamiento Λ del estado superior (el esquema que se muestra en la figura no responde a una situación real, ya que las tres líneas de excitación son diferentes, sólo refleja un esquema general). Las líneas que aparecerían a mayor energía que las líneas de excitación se conocen como líneas anti-Stokes y aparecen cuando el estado desde el que se excita la molécula no corresponde al primer estado vibracional.

4.3.2 Estructura en espectros de Te_2 .

El caso de la molécula de Te_2 corresponde a un acoplamiento tipo c de Hund. Además debemos tener en cuenta los diferentes isótopos, susceptibles de formar múltiples moléculas diatómicas; si los dos átomos corresponden al mismo isótopo, tendremos que caracterizar los estados vibrorrotacionales como simétricos y asimétricos. El estado fundamental corresponde a un $X0_g^+$, y los dos estados susceptibles de ser excitados directamente con un láser de Ar^+ , se caracterizan como $A0_u^+$ y $B0_u^+$, situados a unos 19500 y 22200 cm^{-1} respectivamente del estado fundamental. La estructura de ambos espectros LIF será por tanto la misma, y equivalente a la que cabría esperar de un sistema de bandas $^1\Sigma_u^+ \leftrightarrow ^1\Sigma_g^+$ para un caso a o b de Hund.

Sistema de bandas $O_u^+ \leftrightarrow O_g^+$

En la figura 5 se muestra un esquema de niveles del sistema de bandas. Debido a las reglas de selección para este tipo de acoplamiento, vemos que no se pueden producir transiciones con $\Delta J = 0$ para estados electrónicos con $\Omega = 0$, por lo que para este sistema de bandas sólo tendremos series de dobletes P y R, independientemente de si la transición de excitación es R o P. El sistema de niveles mostrado en la figura responde al de una especie homonuclear de Te_2 ($^{130-130}\text{Te}_2$, $^{128-128}\text{Te}_2$, etc.), por lo que hay que tener en cuenta el carácter simétrico o antisimétrico de los niveles rotacionales. Como veremos en el apartado siguiente, para este tipo de moléculas sólo aparecen progresiones entre estados totalmente simétricos (J'' pares), mientras que en moléculas formadas por dos isótopos diferentes no existe este tipo de restricción. El esquema reflejado en la figura 5 si corresponde a un caso real. Como se verá más adelante, el espaciado rotacional en moléculas tan pesadas como el Te_2 es tan pequeño que se pueden producir ambas excitaciones, P y R coincidiendo con la misma línea láser de excitación, por lo que el aspecto de muchos de los espectros corresponde al que aparece en la figura, con aparentes “tripletes”, que corresponden en realidad a dos dobletes parcialmente solapados.

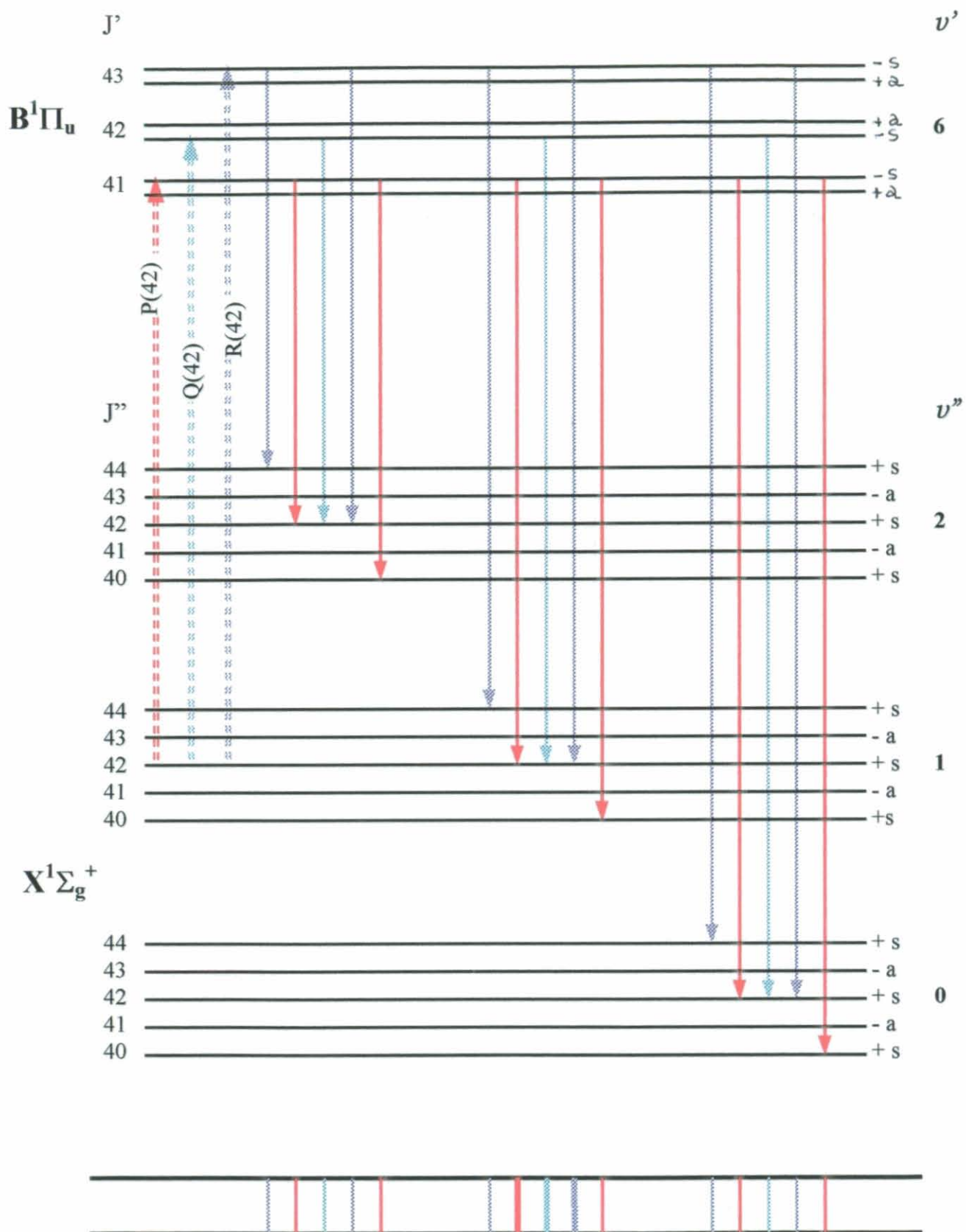


Figura 4. Estructura de transiciones para el sistema de bandas $^1\Pi_u \leftrightarrow ^1\Sigma_g^+$

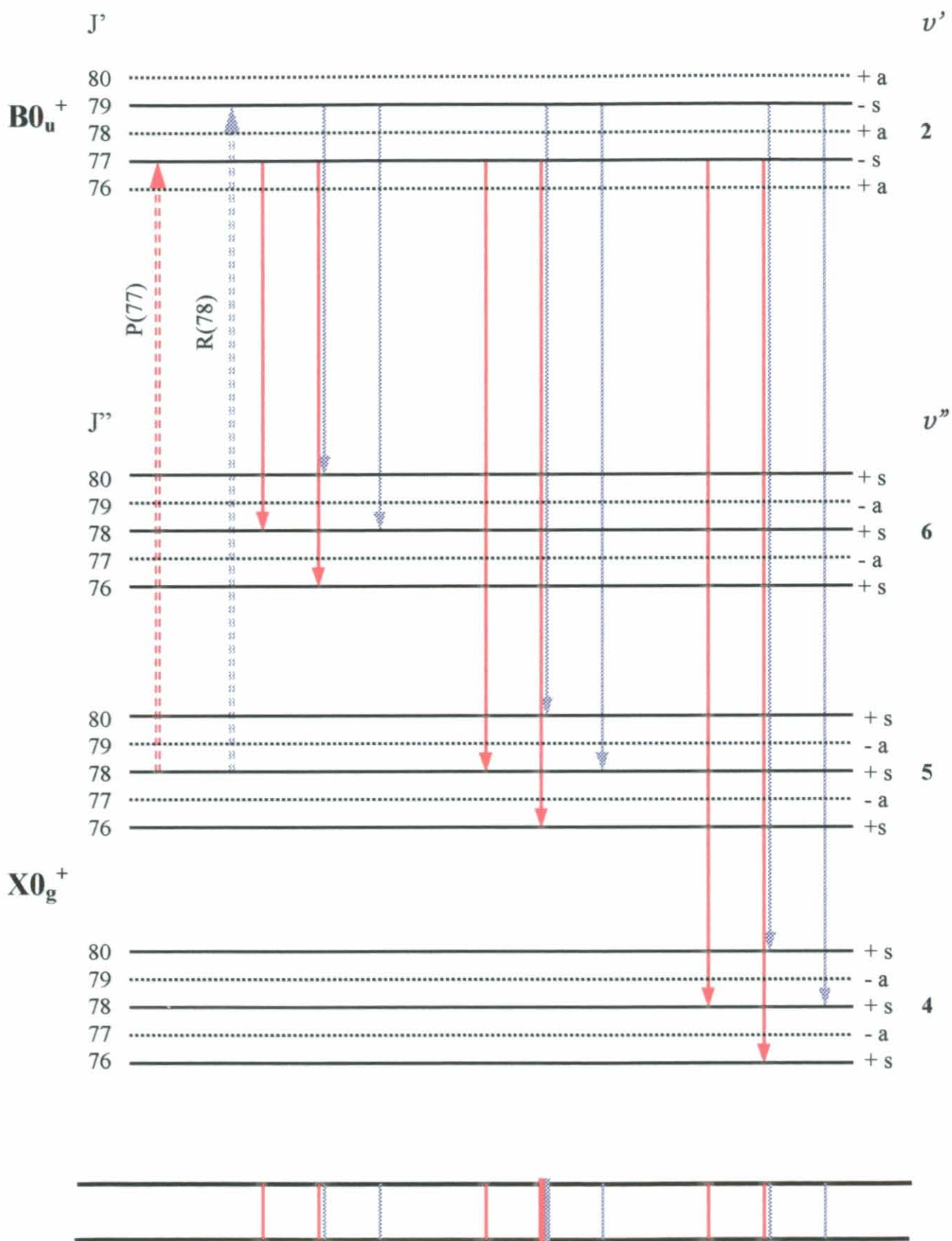


Figura 5 Estructura de transiciones para el sistema de bandas $O_u^+ \leftrightarrow O_g^+$

la hora de la asignación de series de fluorescencia. Como veremos, un caso representativo de esta situación es la molécula de Te_2 , para la que se encuentra que en el caso de combinaciones $^{130-130}\text{Te}_2$, $^{128-128}\text{Te}_2$, etc., existe una ausencia de líneas en las bandas vibracionales. En la figura 5 estos niveles aparecen reflejados con líneas punteadas en lugar de continuas.

En el caso de que el spin nuclear sea no nulo, debemos tener en cuenta las propiedades de la función β ; esta puede comportarse igualmente de forma simétrica o antisimétrica, pero con distintos pesos estadísticos. Se encuentra de forma general que los valores de T pares se comportan como funciones simétricos, mientras que los valores de T impares se comportan como funciones antisimétricas. El número de funciones de spin para cada valor de T será por supuesto $2T+1$. De acuerdo con esta discusión, siempre podemos encontrar una combinación de función de coordenadas y función de spin que resulte en una función total simétrica para el caso de bosones o antisimétrica para el caso de fermiones, de forma que todos los niveles rotacionales pueden aparecer, aunque con un peso estadístico distinto. De forma general, para los bosones, los estados con función de coordenadas simétrica tienen mayor peso estadístico que los antisimétricos, y para el caso de fermiones tenemos exactamente el caso contrario. Esta situación nos lleva a que los espectros para moléculas con spin nuclear no nulo presentan una alternancia en las intensidades de las líneas de cada banda vibracional. Uno de estos casos sería el de la molécula de Na_2 ($I=3/2$) en la que encontramos una relación entre estados a:s de 5:3.

Es evidente que en un espectro LIF de estas moléculas no podremos observar este fenómeno de alternancia de líneas, ya que no encontramos más que unas pocas líneas por banda, pero en el caso del Te_2 esto representa una gran ayuda para la asignación de progresiones.

Capítulo II: Cálculos teóricos y desarrollo experimental..... 49

1. Métodos experimentales	49
1.1 Montaje experimental	49
1.2 Sistema de recogida: métodos fotográficos frente a fotoeléctricos	58
1.3 Medida de vidas medias	60
1.4 Tratamiento preliminar de datos.....	65
2. Métodos teóricos	75
2.1 Cálculo de potenciales	75
2.2 Función D(R). Aproximación r-centroide y cálculos ab initio.....	80
2.3 Cálculo de Factores de Franck-Condon, probabilidades de transición y vidas medias	83
2.4 Factores de Hönl-London.....	84
3. Integración teórico-experimental	85
3.1 Análisis y asignación preliminar del espectro.....	86
3.2 Cálculo de intensidades y vidas medias	89
4. Bibliografía Capítulo II	91

Capítulo II: Cálculos teóricos y desarrollo experimental.

1. Métodos experimentales

1.1 Montaje experimental

Un esquema del montaje experimental aparece reflejado en la figura 6. Consta fundamentalmente de un láser como fuente de excitación, una cubeta-horno con dos brazos perpendiculares conectada a un sistema de vacío donde se coloca la muestra, y un sistema de detección que varía según queramos registrar espectros o bien medir vidas medias de fluorescencia. Se expondrán a continuación las características detalladas de cada uno de los componentes, así como la descripción del funcionamiento global del sistema.

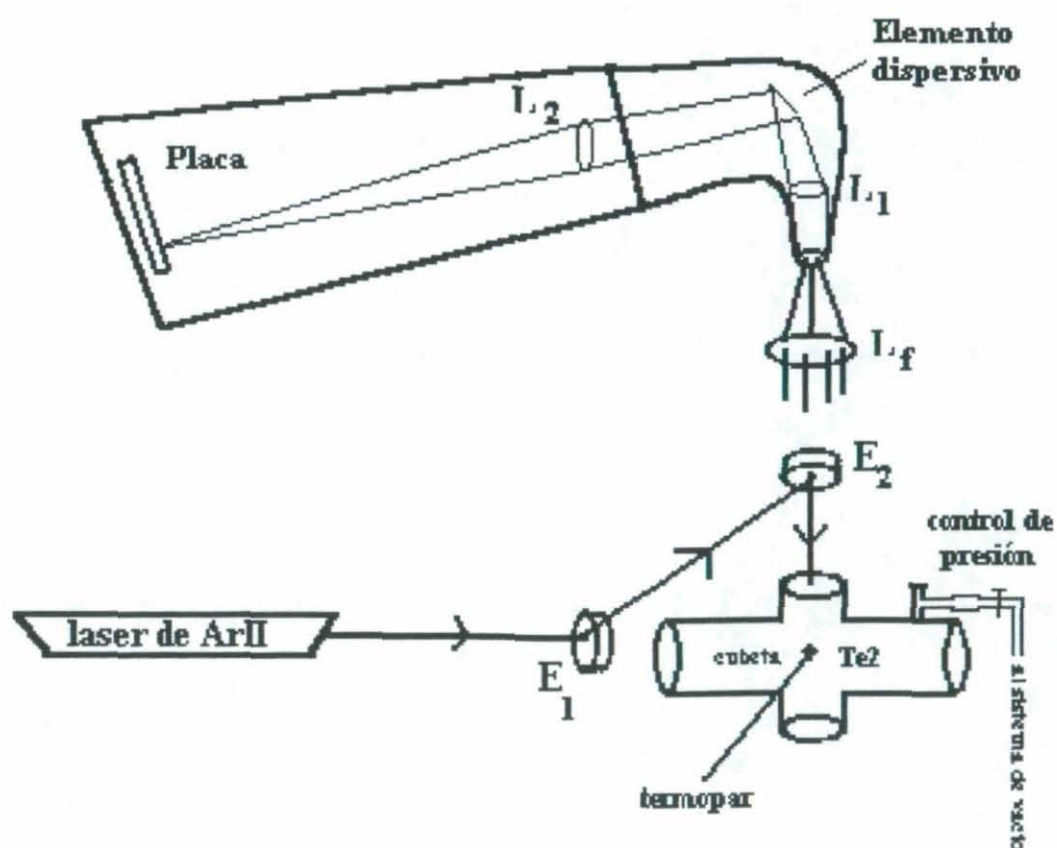


Figura 6. Esquema del montaje experimental

1.1.1 Fuente de excitación

Como fuente de excitación se utiliza un láser continuo (CW) de Ar^+ modelo 171 de Spectra-Physics, con la óptica adecuada para la zona del visible. En la Tabla I se muestran las líneas láser en la región del visible, así como las potencias de cada línea, tanto en modo monolínea como en modo multilínea.

Longitud de onda en aire (nm)	Modo monolínea. Pot (W)	Modo multilínea. Pot (W)
514.5	4.5	5.3
501.7	0.5	1.0
496.5	1.5	1.65
488.0	4.5	4.6
476.5	1.5	1.8
472.7	0.5	0.05
465.8	0.5	
457.9	1.5	0.6
454.5	0.1	
	15 W	15 W

Tabla II. Potencias de salida (TEM_{00}) del Láser ArII mod.171 Spec. Phys.

El diagrama de niveles para las transiciones láser se muestra en la figura 7.

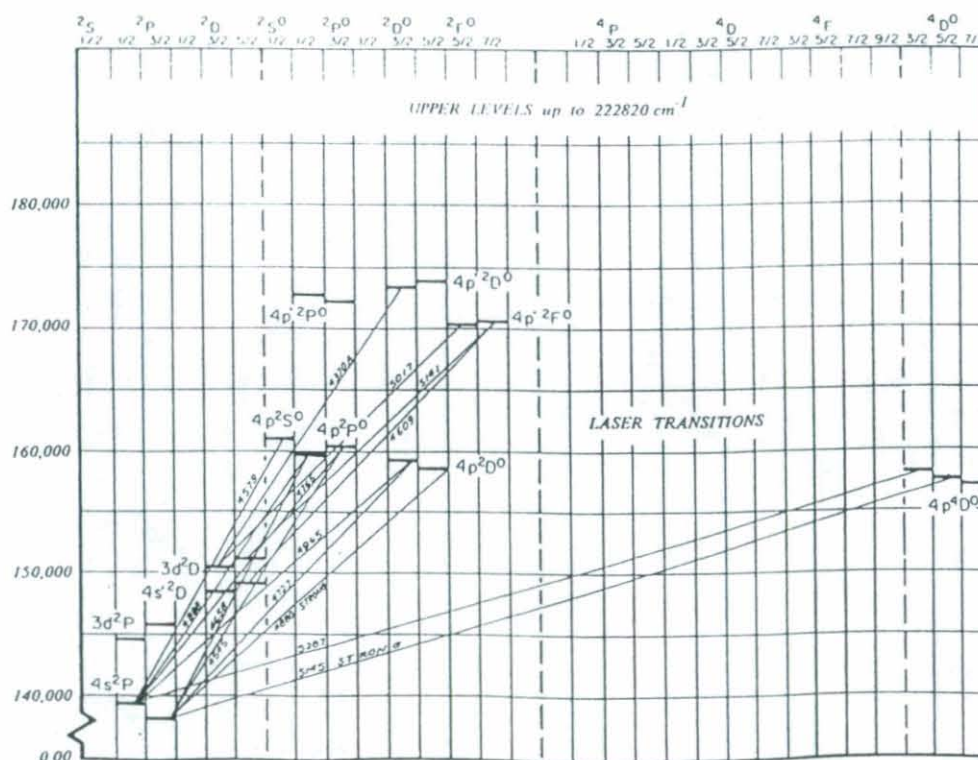


Figura 7. Diagrama de niveles de energía y transiciones del láser de Ar^+ .

Los estados excitados superiores de la transición láser se producen por colisiones con electrones libres procedentes de una alta corriente generada por el solenoide que recubre el tubo de plasma, arrancando dichos electrones de las paredes del tubo. Es necesaria una corriente de alta intensidad para producir iones en el estado excitado, ya que una corriente baja produciría tan sólo la excitación a estados superiores del átomo neutro. Los dos niveles inferiores de las transiciones láser ($4s\ ^2P_{3/2,1/2}$) tienen un tiempo de vida muy corto y una alta probabilidad de transición al estado fundamental del ArII. Esto, unido a la gran diferencia de energía con el estado fundamental, (en torno a 17 eV), que hace muy difícil la población de estos estados en una distribución de equilibrio térmico aún a pesar de la alta temperatura del plasma, los convierte en excelentes candidatos para una transición láser, ya que se produce una fuerte inversión de población.

Como se puede observar en el diagrama de niveles de la figura 7, los dos estados inferiores del sistema láser son comunes a múltiples líneas, lo que podría hacer pensar en una fuerte competencia entre éstas, que se manifestaría experimentalmente en la diferencia de potencia de salida para cada línea, dependiendo de que se trabaje en modo monolínea o multilínea. Sin embargo, como se puede observar en la Tabla II, se encuentra experimentalmente que la diferencia de potencia para las líneas más intensas no varía en más de un 10%. Así mismo, no se observa competencia entre transiciones que comparten el mismo nivel superior, por lo que trabajar en modo monolínea no mejora en gran medida la eficiencia del láser, tan sólo nos permite seleccionar una longitud de onda concreta. El láser posee un dispositivo consistente en un prisma Brewster móvil que, interpuesto delante del espejo de reflexión total en la cavidad, permite seleccionar una longitud de onda y trabajar en modo monolínea.

Mientras no se introduzca un dispositivo óptico especial, el láser opera en forma multimodo, permitiendo simultáneamente todos los modos resonantes de la cavidad. La diferencia entre modos resonantes viene dada por $\Delta f = c/2L$, donde L es la longitud efectiva de la cavidad resonante y c la velocidad de la luz. En nuestro modelo de láser, esta longitud efectiva es de $L = 2.09$ m, por lo que el espaciado entre modos es de $\Delta f = 71.4$ MHz. Dado que la anchura Doppler de las transiciones láser del ArII están entorno a los 5000-8000 MHz, por cada línea láser podemos tener más de 20 modos resonantes. Nosotros no disponemos del sistema para operar en forma monomodo, por lo que

trabajamos en forma multimodo; la anchura de nuestras líneas de excitación está en torno a 0.01\AA .

Las características técnicas del láser se muestran en la Tabla III

Características técnicas SP Mod. 171

Diámetro del haz	1.6mm
Excitación	550 V y 40-50 A
Longitud de la cavidad	2.09m
Espaciado longitudinal entre modos	71.4MHz
Estabilidad de potencia de salida	5%
Alimentación	460 V, 3 fases, 60 A/línea
Consumo	38 KVA
Refrigeración:	
Velocidad de flujo	>2000 L/hora
Temperatura max. agua entrada	35°C
Presión de entrada de agua	5 Kg/cm ²

Tabla III

1.1.2 Cubeta de muestra

Se utilizan dos cubetas de muestra diferentes dependiendo de que utilicemos el sistema para medida de vidas medias o para la obtención del espectro de fluorescencia sobre placa, aunque ambas cubetas sólo difieren en el tamaño, por lo que la descripción morfológica nos servirá para ambas.

Las cubetas están construidas en acero inoxidable con forma de T, y disponen de cuatro ventanas con un sistema de refrigeración por agua para evitar el depósito de los vapores metálicos sobre ellas. Así mismo disponen de un sistema con dos válvulas de vacío, acoplables bien a un sistema de alto vacío, bien a un sistema de vacío convencional, y de un termopar de Cromel-Alumel para medir la temperatura del sistema, capaz de soportar hasta 1100K.

La cubeta se calienta mediante una resistencia de hilo Kantal arrollada directamente sobre ella y protegida mediante una manta aislante. La resistencia permite calentar la cubeta controlando la temperatura mediante el control del amperaje de la corriente eléctrica con un autotransformador.

1.1.3 Espectrógrafo

Un espectrógrafo es un instrumento óptico que forma imágenes de la rendija de entrada que están separadas lateralmente para las diferentes longitudes de onda de la radiación incidente. Esta dispersión "lateral" o *dispersión lineal* se debe bien a la dispersión espectral de un prisma, bien a la difracción de una red plana o cóncava.

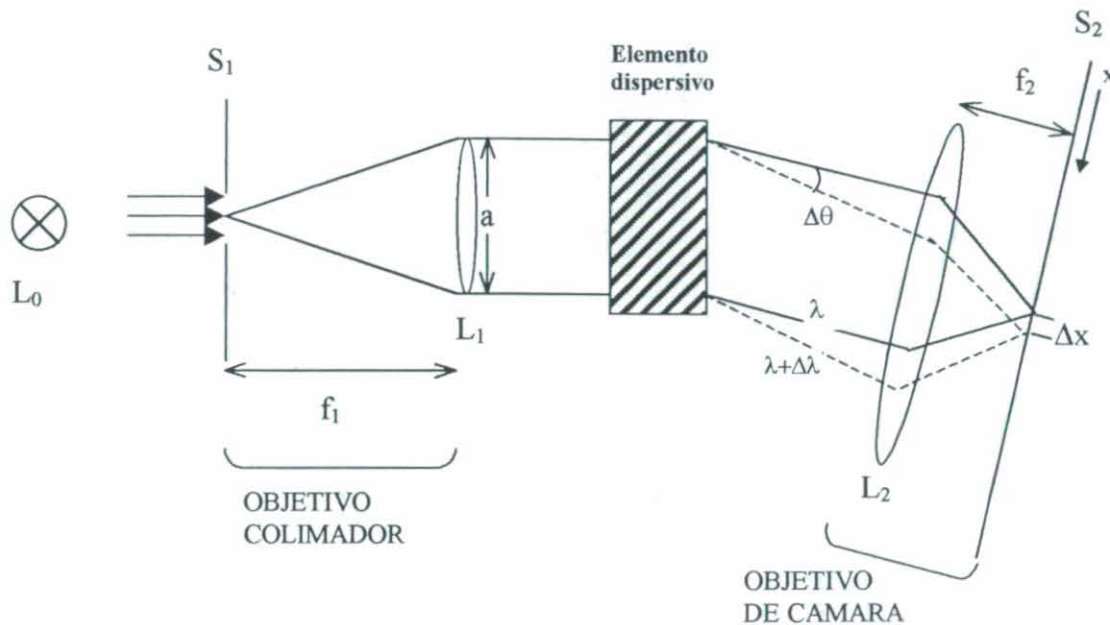


Figura 8. Esquema del espectrógrafo

En la figura 8 se representa un esquema de su funcionamiento. La fuente de luz, L_0 (en este caso la fluorescencia de nuestra muestra) ilumina la rendija colocada en el plano focal (S_1) de la lente colimadora (L_1). Tras la lente, el haz colimado pasa por un elemento dispersivo (prisma o red de difracción), donde se difracta un cierto ángulo $\theta(\lambda)$ dependiendo de la longitud de onda. Esta propiedad se denomina *dispersión angular* ($d\theta/d\lambda$) y es característica del elemento dispersivo.

La lente del objetivo de cámara (L_2) forma una imagen de la rendija de entrada S_1 focalizada en el plano focal (S_2) de la lente. La posición $x(\lambda)$ de esta imagen sobre el plano depende de la longitud de onda. Esta propiedad del espectrógrafo se denomina *dispersión lineal* ($dx/d\lambda$) y depende tanto de la distancia focal del objetivo de cámara (f_2) como de la dispersión angular del elemento dispersivo. La dispersión angular se

suele expresar en rad/nm, mientras la dispersión lineal suele expresarse como *dispersión lineal inversa*, en Å/mm.

En el plano focal del objetivo de cámara del espectrógrafo, se sitúa el detector, bien una placa fotográfica o un dispositivo fotoeléctrico; las ventajas de utilizar uno u otro dispositivo se discutirán en una sección posterior.

A continuación mencionaremos las características de nuestro espectrógrafo con respecto a la resolución espectral

El poder de resolución espectral para un sistema dispersivo se define como¹:

$$(79) \quad R = \left| \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \right| = \left| \frac{\nu}{\Delta\nu} \right|$$

donde $\Delta\lambda$ y $\Delta\nu$ representan respectivamente la mínima diferencia en longitud de onda o número de onda que puede haber entre dos líneas para que puedan ser resueltas por el aparato. Normalmente se aplica el criterio de Rayleigh, que considera resueltas dos líneas cuando la envolvente tiene una caída de intensidad entre ambas del 20%.

El poder de resolución espectral depende fundamentalmente de la dispersión angular para el elemento dispersivo. Dependiendo de que tengamos un prisma o una red, la expresión final para calcular la resolución tiene las siguientes expresiones:

$$(80) \quad R = \frac{1}{3} g \frac{dn}{d\lambda} \text{ para el prisma}$$

donde g es el tamaño de la base del prisma y $dn/d\lambda$ es la dispersión espectral del material prismático.

$$(81) \quad R = N.m \text{ para la red de difracción}$$

donde N es el número total de microsurcos de la red y m el orden en el que estamos trabajando. Como se puede observar, la resolución en el caso de la red es la misma para cualquier zona del espectro.

Nuestros espectros han sido obtenidos sobre placa fotográfica en un espectrógrafo Huet modificado con una distancia focal de cámara de 3m. Como sistema dispersivo se puede utilizar bien un sistema de doble prisma de flint, bien una red de difracción plana

Disponemos de un prisma doble de flint de 32 cm de base con una dispersión espectral en la zona del azul (400 nm) de $4.4 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$, lo que nos proporciona una resolución nominal de aproximadamente 47000 y una dispersión lineal inversa de 3,2

Å/mm, mientras que en el rojo (589 nm) presenta una dispersión espectral de $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1}$, lo que representa una resolución nominal de 15000 y una dispersión lineal inversa de 11 Å/mm.

La red de difracción que se ha utilizado tiene una resolución nominal de 30000 trabajando en primer orden y una dispersión angular inversa de 2.85 Å/mm. Trabajar en otro orden proporcionaría evidentemente una resolución mucho mayor, sin embargo la pérdida de luminosidad es tan grande que no lo hace recomendable para el estudio de líneas de fluorescencia poco intensas. Por otra parte, cuando trabajamos con el prisma obtenemos espectros mucho más extendidos que en el caso de la red, si bien, sobre todo en el caso del telurio, no son adecuados para la medida de intensidades en la zona del rojo. En general se han utilizado ambos dispositivos para la obtención de todos los espectros, utilizando los espectros de prisma para la asignación y análisis cualitativo de progresiones, y las medidas de red para la obtención de datos de intensidad y de medidas precisas para el cálculo de constantes.

1.1.4 Obtención de los espectros

La muestra de Teluro o Sodio metálico en forma de polvo fino se emplaza en el interior de la cubeta. Esta se somete a vacío durante unas 3 horas; a continuación se calienta hasta alcanzar una temperatura del orden de los 400 K (controlada mediante la intensidad de corriente del autotransformador y medida por el termopar insertado en la cubeta) con el fin de degasificar bien la muestra. La presión residual medida en el sistema es del orden de 0.5 mTorr. A continuación se va elevando gradualmente la temperatura en la cubeta hasta que se aprecia fluorescencia. El rango de temperaturas aplicado varía dependiendo de la muestra que estamos utilizando. Así, en el Na₂ se empieza a apreciar fluorescencia a partir de los 190°C mientras que en el Te₂ no aparece por debajo de los 350°C. En la figura 9 se representan las gráficas de la presión de vapor frente a la temperatura para el sodio² y para el telurio³. Los espectros de sodio se registraron a temperaturas en torno a los 450-500°C mientras que los del Teluro se registraron a temperaturas en el intervalo de 550-700°C.

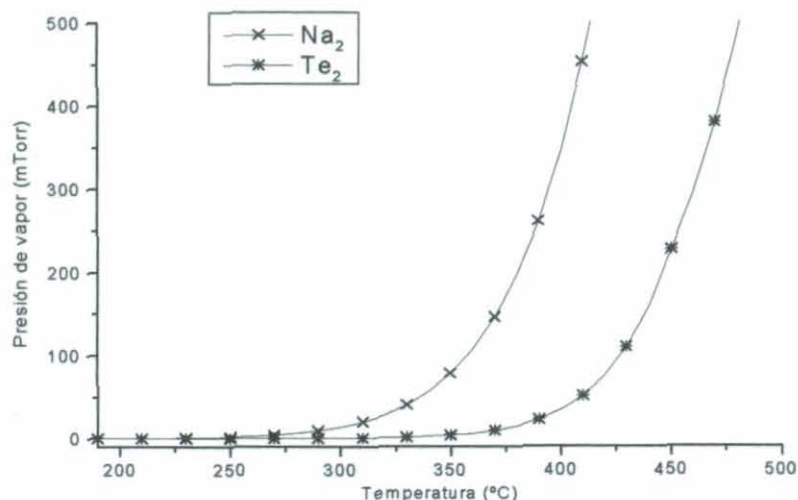


Figura 9

Mediante un sistema de espejos, se hace incidir el haz de excitación láser en la cubeta en la misma dirección y sentido contrario al de recogida de la fluorescencia, ya que se observó que con el montaje habitual de excitación y recogida en direcciones perpendiculares llegaba muy poca luz a la rendija del detector y se perdía mucha luminosidad en los espectros en el caso de las líneas de excitación más débiles del láser.

Los espectros se recogen sobre placa fotográfica situada en el plano focal del objetivo de cámara. Las placas fotográficas son del tipo Kodak 103F de alta sensibilidad. En la figura 10 se muestra un gráfico de la sensibilidad espectral de dichas placas, adecuadas para nuestro estudio ya que muestran una sensibilidad alta y relativamente uniforme en la zona del visible.

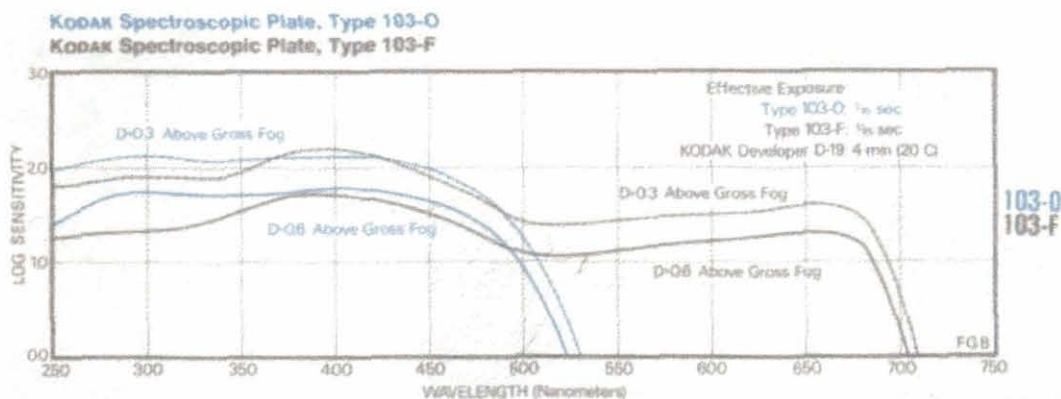


Figura 10

En cualquier caso, como veremos más adelante, la diferente respuesta de la placa a distintas longitudes de onda, así como la de todo el resto del equipo, ha de ser corregida mediante una función de calibrado para el sistema en su conjunto.

La rendija del detector tiene tres posiciones diferentes, lo que permite recoger en la misma placa varios espectros sólo parcialmente solapados, pudiendo superponer un patrón de longitud de onda y espectros con diferentes tiempos de exposición.

El tiempo de exposición de las placas depende de la muestra que estemos utilizando, así como de la línea de excitación e incluso del objetivo para el cual se obtiene el espectro. Así, si el tiempo de exposición es corto, sólo quedarán impresionadas sobre la placa las líneas más intensas y se obtendrá poca información para la determinación de constantes moleculares. Por otro lado, si la exposición es larga, tendremos un doble efecto: el gran número de líneas nos permitirá partir de un buen set de datos para el cálculo de constantes pero, por otra parte, en el caso de moléculas con un espectro muy cerrado y con varios isótopos como el Te_2 , aparecerán multitud de líneas débiles solapadas con las intensas que, sin aportar más información, dificultarán notablemente la asignación del espectro. Se ha de llegar pues a un compromiso dependiendo del tipo de información que queramos obtener de los espectros. En general el procedimiento que se utilizó fue la realización de varias placas con diferentes tiempos de exposición para cada línea láser de excitación, utilizando después los de tiempo de excitación más largo para asignación de progresiones y determinación de constantes y las de menor tiempo de exposición, que se encuentran dentro de la zona lineal de la curva característica (ver sección 1.4.1) para la medida de las intensidades.

1.2 Sistema de recogida: métodos fotográficos frente a fotoeléctricos

Como acabamos de ver, en el presente trabajo se ha utilizado como sistema de detección un espectrógrafo con placa fotográfica. Aquí se hará una breve disquisición sobre las ventajas e inconvenientes de este sistema de recogida mediante procedimiento fotográfico frente a otros procedimientos fotoeléctricos.

El procedimiento tradicional de detección de fotones por vía fotoeléctrica, es mediante la utilización de un monocromador. Esto implica la existencia de dos rendijas, una de entrada y otra de salida del elemento dispersivo. Tras esta rendija de salida se sitúa un fotomultiplicador.

En estas condiciones, la resolución del espectro no depende sólo de las características del elemento dispersivo, prisma o red, sino de la anchura de las rendijas, fundamentalmente de la rendija de salida. El espectro se realiza haciendo coincidir la imagen de la rendija de entrada sobre la rendija de salida y el fotomultiplicador, bien mediante el movimiento del sistema dispersivo, o bien mediante el movimiento del sistema rendija fotomultiplicador.

Cuando la intensidad de las líneas a observar es grande, la rendija de salida puede tener una anchura pequeña y la resolución que se obtiene es grande pero, por el contrario, si la intensidad de las líneas es media o pequeña la anchura de la rendija ha de ser mayor y, por consiguiente, se pierde resolución. Pero además, con la rendija abierta para observar las líneas medias y débiles, el fotomultiplicador se satura al registrar una línea de intensidad grande. Para realizar los espectros habría que trabajar en distintas condiciones de rendija, dependiendo del tipo de línea fuerte o débil, lo que implica distintas condiciones de resolución y distintas condiciones de medida de la intensidad. Este procedimiento no parece pues, el mas adecuado cuando, como en nuestro caso, se trata de medir la intensidad relativa de unas líneas respecto a otras en una misma serie de fluorescencia en la que las hay de todas las intensidades, fuertes medias y débiles.

Sin embargo, este procedimiento es muy simple a la hora de la adquisición y manipulación de los datos ya que directamente suministra una señal eléctrica que es fácilmente digitalizable y posteriormente puede ser tratada en un ordenador.

Con el sistema de espectrógrafo y placa fotográfica, las condiciones de resolución en las que se adquiere un espectro son las mismas para todas las líneas porque sólo dependen de las características del elemento dispersivo, y la mayor y menor

intensidad registrables dependen del tiempo de exposición, el cual, desde luego, no afecta a la resolución del espectro.

Al contrario del sistema de monocromador y fotomultiplicador, la elaboración de los datos suele ser mas complicada. Como veremos en apartados posteriores, los datos de intensidad se han obtenido a partir de un procedimiento computerizado de lectura de imagen, el cual no es mas que un método fotoeléctrico aplicado a la lectura de la densidad de ennegrecimiento en la placa, lo que nos ha permitido aunar las ventajas de los dos procedimientos.

Una alternativa razonable sería un sistema de detección consistente en un espectrógrafo pero en lugar de con placa fotográfica con un sistema fotoeléctrico extenso, esto es, un *array* de detectores. Estos detectores ya no serian fotomultiplicadores, sino diodos. Esto implica por un lado que el rango dinámico de operación es bastante menor que el de una placa fotográfica y por supuesto que el de un fotomultiplicador, lo que se traduce en la práctica en que, cuando se aumenta el tiempo de exposición para la detección de las líneas débiles, el ruido aumenta de manera muy considerable y la relación señal ruido es muy mala, entorpeciendo sobremanera la medida. Pero además, un sistema de medida que tuviera las prestaciones de una placa fotográfica por lo que a la resolución se refiere sería en la actualidad enormemente caro.

Baste un dato, la finura de grano en las placas empleadas, definida como mil veces el valor de la desviación estándar de la densidad óptica promediada para la estructura granular del material, al iluminar y medir en unas determinadas condiciones⁴, es del orden de 30, mientras que en un sistema de *array* de diodos convencional esta desviación es del orden de 200.

1.3 Medida de vidas medias

La medida de vidas medias se hizo utilizando el procedimiento de cuenta de fotones uno a uno. El procedimiento consiste en medir el tiempo que tarda en llegar el primer fotón de fluorescencia a un fotomultiplicador denominado de parada (stop), desde el momento en que se ha generado el pulso de excitación, el cual es fijado como tiempo cero bien por un fotomultiplicador denominado de salida (start), o bien mediante un dispositivo de disparo de pulso (trigger) que envía una señal a la electrónica del sistema. Este tiempo depende, por un lado, del tiempo que tardan los pulsos en pasar a través de los cables y la electrónica en general y por otro lado, del tiempo de relajación del estado que emite la fluorescencia.

En cualquier caso el tiempo transcurrido entre las señales de start y stop está correlacionado estadísticamente con la función de decaimiento de la intensidad la cual define un estado excitado particular. Un transformador tiempo-altura de pulso (TAC) convierte el tiempo en voltaje, llevándolo a una analizador multicanal (MCA) que almacena el resultado en un canal de voltaje. Una colección suficientemente amplia de pulsos produce un histograma de voltajes en la memoria del MCA, el cual es análogo a la función de decaimiento de la fluorescencia emitida por la muestra, o al perfil de la fuente de excitación, si como muestra se coloca un simple espejo. Tanto el perfil de la fuente de excitación como el decaimiento de la fluorescencia son transferidos a un ordenador para su posterior análisis. Un diagrama del montaje experimental se muestra en la figura 11:

En nuestro caso la fuente de excitación es un láser de Ar^+ con un modulador acusto-óptico (*cavity dumper*), el cual suministra pulsos de aproximadamente 10 ns de anchura a mitad de altura (FWH) y con una velocidad de repetición que puede ser variada entre 0.4KHz y 4MHz. En nuestro dispositivo se utiliza un trigger para el start en lugar de la señal de un fotomultiplicador. Nuestro fotomultiplicador de stop, es un fotomultiplicador rápido con un tiempo de respuesta de 2.2 ns. y el analizador multicanal es un instrumento de 1024 canales operando normalmente con 512 para la recogida del pulso de excitación y otros 512 para la recogida de la curva de decaimiento.

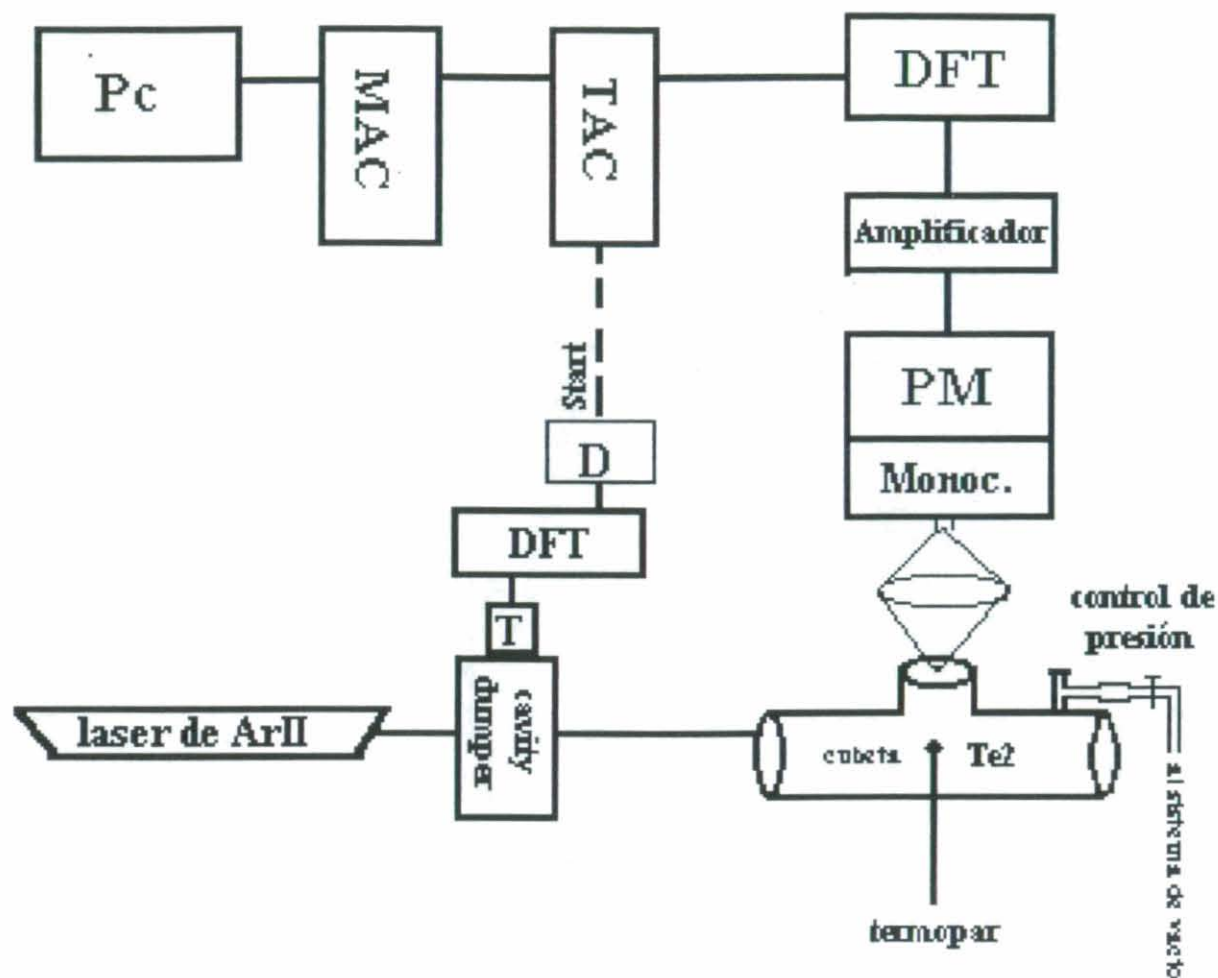


Figura 11. Montaje experimental para la medida de vidas medias.

MAC = Analizador multicanal

TAC = Transformador tiempo-altura de pulso

PM = Fotomultiplicador.

DFT = Discriminador

D = Dispositivo de retardo

T = Tigger (disparador)

Pc = Ordenador

Si el pulso de excitación fuera infinitamente estrecho y el sistema de detección fuera infinitamente rápido, la forma funcional del pulso sería una función δ . En este caso la curva de decaimiento observada sería la verdadera curva de decaimiento, llamémosla $G(t)$. En la práctica, el pulso de excitación tiene una anchura concreta y el fotomultiplicador un tiempo de respuesta distinto de cero; por consiguiente, la forma funcional del pulso ya no es una función δ ; llamemos a esta función $E(t)$. En Estas condiciones, la curva de decaimiento observada ya no será $G(t)$ sino otra; llamémosla $I(t)$.

Al igual que para la excitación, habrá una forma funcional para la respuesta del fotomultiplicador, $H(t)$. En general, la respuesta del aparato será por tanto una convolución de $E(t)$ y $H(t)$, esto es

$$(82) \quad P(t) = E(t) \otimes H(t)$$

Naturalmente el decaimiento observado será una convolución de la respuesta general del aparato y el verdadero decaimiento, esto es

$$(83) \quad I(t) = P(t) \otimes G(t)$$

Se puede demostrar (referencia) que esta función convolucionada es de la forma

$$(84) \quad I(t) = \int_0^t P(t') \cdot G(t - t') \cdot dt'$$

donde t es la variable temporal en el perfil de la fuente de excitación y t' la variable temporal en el perfil de decaimiento de la fluorescencia

Conociendo $I(t)$ y $P(t)$, mediante técnicas de deconvolución puede obtenerse $G(t)$. El método de deconvolución empleado fue el ajuste no lineal de la curva de decaimiento por mínimos cuadrados⁵. El procedimiento consiste en hacer mínima la diferencia entre los valores observados y los calculados con una función determinada que se va variando progresivamente en sucesivas iteraciones a partir de unos valores iniciales. La bondad del ajuste se comprueba mediante diferentes parámetros estadísticos (Durbin-Watson, Kurtosis) y mediante la función de autocorrelación de los residuos.

El modo de operar era el siguiente: se recogía un perfil del pulso láser en el multicanal y, a continuación, se recogía una curva de decaimiento. Ambos conjuntos de datos son transferidos a un ordenador, donde, con un programa implementado por nosotros se hace la deconvolución a una función monoexponencial del tipo

$$(85) \quad G(t) = A.e^{-t/\tau}$$

en la que τ es la vida media radiativa del estado que emite fluorescencia.

Un ejemplo de una curva de decaimiento junto con el perfil del pulso láser, puede verse en la figura 12

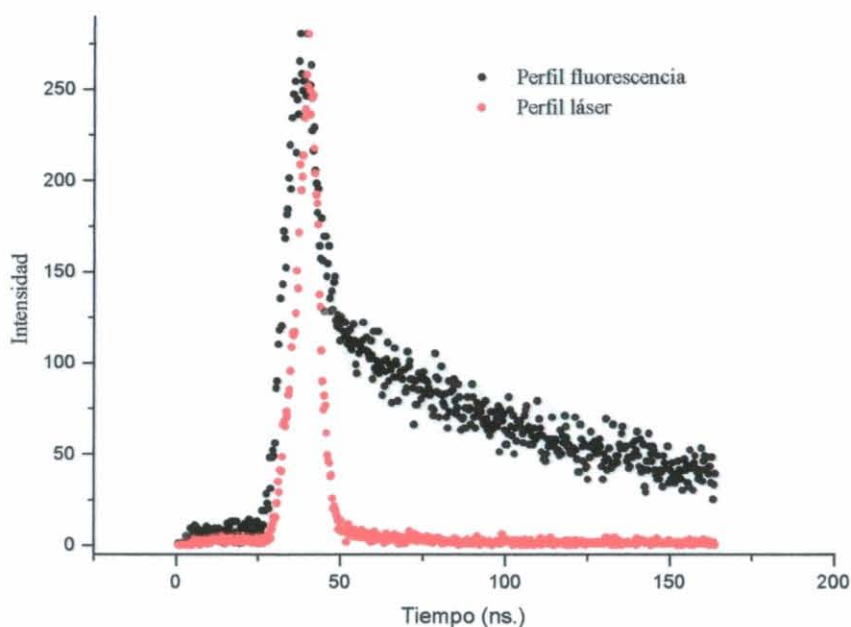


Figura 12

Tratándose de experimentos en fase gaseosa, la vida media radiativa medida depende de la presión de la muestra gaseosa ya que la presencia de gases provoca la desactivación por vía colisional del estado excitado, lo cual se traduce en una disminución de la vida media medida. Para encontrar la verdadera vida media sería necesario medirla idealmente a presión cero lo cual obviamente es imposible.

La dependencia con la presión del tiempo de vida media obedece a una expresión del tipo Stern-Volmer es decir

$$(86) \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k.P$$

donde k es una constante característica del gas desactivante de la fluorescencia y τ_0 el valor de la vida media a presión cero. Por consiguiente, una representación gráfica de $1/\tau$ frente a la presión nos permitiría obtener mediante extrapolación la vida media a presión cero.

En principio, este valor es independiente del gas o los gases desactivantes. En nuestro caso lo que se hizo fue medir vidas medias partiendo de una presión inicial determinada y aumentar paulatinamente el vacío. Así se conseguía un cierto número de puntos que hiciera fiable la extrapolación. Una representación gráfica de este tipo se muestra en la figura 13

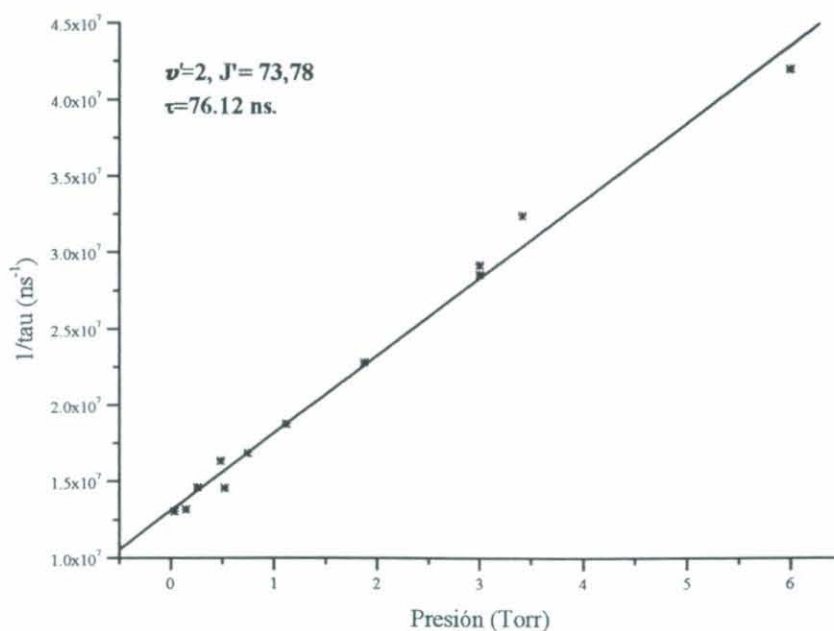


Figura 13

1.4 Tratamiento preliminar de datos

1.4.1 Corrección de placas en intensidad y longitud de onda.

Una vez obtenidas y reveladas las placas, se procede a la medida de la posición e intensidad de las líneas para obtener y poder representar gráficamente los espectros de intensidad relativa frente a longitud o número de onda.

Como ya hemos mencionado, es necesario corregir la placa obtenida con una función de calibrado que da cuenta del diferente comportamiento del sistema en todo el rango de longitudes de onda. Además necesitaremos una función de interpolación para determinar la longitud de onda de las líneas obtenidas.

Una de las precauciones fundamentales al realizar espectros sobre placa fotográfica para la medida de intensidades es considerar el tiempo de exposición para que el tipo de placa utilizada no se sature. Cuando se expone una placa fotográfica a una energía radiante, se obtiene una respuesta fotográfica que se mide normalmente como la densidad de plata depositada. La respuesta depende de la exposición, definida como la irradiancia integrada para el tiempo de exposición. Una vez revelada la placa, se mide su densidad óptica (equivalente a la absorbancia) con un microfotómetro llamado densitómetro. El densitómetro mide la intensidad de un haz estrecho de luz que se hace pasar a lo largo de toda la placa (I_s), utilizando como referencia ($100\%T = I_r$) una zona clara sobre ésta. La densidad óptica se relaciona entonces con la señal medida por la ecuación:

$$(87) \quad D = \text{Log} \frac{1}{T} = \text{Log} \frac{I_r}{I_s}$$

La relación entre la densidad óptica y el Logaritmo de la exposición o intensidad relativa para nuestras placas se puede ver en la figura 14. La respuesta de la placa, sólo muestra un comportamiento lineal para un rango de tiempos de exposición, por encima del cual la placa estará saturada, invalidándola para la medida de intensidades fiables.

La pendiente de la región lineal, conocida como *gamma* de la emulsión, es una medida del contraste. Desgraciadamente y como se ha visto en la figura 10, este valor depende de la longitud de onda, de forma que la calibración de la placa ha de realizarse para todo el rango de longitudes de onda de la región en estudio. Normalmente esto se

realiza utilizando una lámpara estándar con una respuesta de intensidad absoluta conocida frente a la longitud de onda.

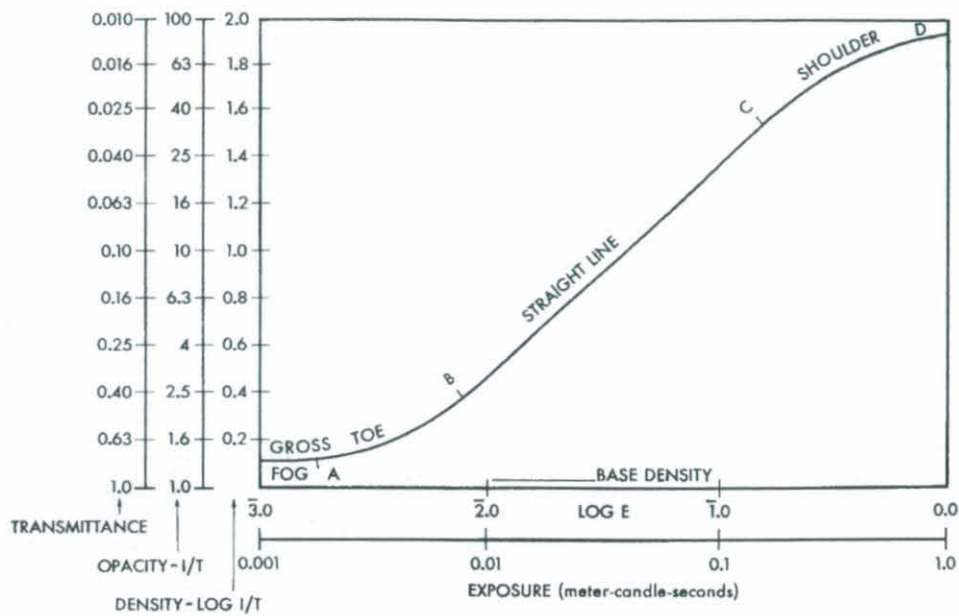


Figura 14

En nuestro caso, la calibración se realizó con una lámpara de halógeno Osram N°6438 de 6.6 A a 200W, recomendada por el National Bureau of Standards⁶, que nos permite calibrar todo el sistema para un rango de 400 - 650 nm. La lámpara se registra sobre la placa fotográfica con la rendija en tres posiciones distintas a diferentes tiempos de exposición, para asegurarnos de que nos encontramos en la zona de comportamiento lineal. A continuación se revela la placa y se realiza la densitometría, obteniéndose una curva experimental $S(\lambda)$ de la lámpara. La función de corrección para todo nuestro sistema se obtiene mediante el cociente de la curva teórica y nuestra curva experimental:

$$(88) \quad f_c = \frac{D(\lambda)}{S(\lambda)}$$

de forma que obtendremos siempre nuestro espectro corregido en intensidad sin más que multiplicarlo por la función de corrección. En la figura 15 se representa la función de corrección del sistema en el caso de que utilizemos como elemento dispersivo el doble prisma de flint. La función está normalizada para $\lambda = 521.223$ nm. En el caso de utilizar la red como elemento dispersivo, se observó que la función de calibrado era

prácticamente una constante y resultaba innecesaria para la comparación de intensidades relativas.

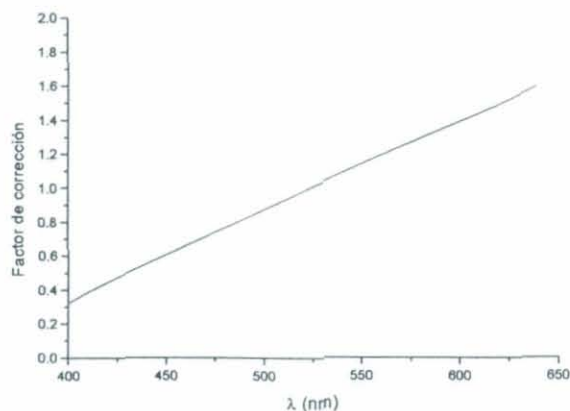


Figura 15

Evidentemente, para poder hacer este calibrado utilizando una lámpara continua, así como en general, para la asignación de nuestros espectros, necesitamos también calibrar el espectro en longitud de onda. Para ello es necesario realizar una interpolación de las líneas de nuestro espectro con un espectro patrón de longitudes de onda conocidas y que abarque toda la zona de estudio. Para ello se pensó como mejor elección en el propio espectro del láser de Argón desintonizado, es decir utilizándolo como lámpara, por el gran número de líneas conocidas existentes a lo largo de todo el rango, así como la exactitud de éstas⁷ y la comodidad de no tener que modificar la fuente de excitación.

Para medir la posición de las líneas, podemos utilizar un comparador o directamente las medidas del densitómetro. El comparador se maneja manualmente con dos tornillos, uno en vertical y otro en horizontal, que permiten una perfecta alineación de la placa. La precisión en la determinación de las líneas con el comparador es de 3 μm. Se utilizaron dos densitómetros distintos para la medida de intensidad de las placas: un densitómetro Perkin Elmer (PE) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y un densitómetro Molecular Dynamics (MD) del Centro de Biología Molecular (CBM). En el caso del densitómetro PE del CSIC, el aparato funciona automáticamente tomando medidas en varias zonas de la placa y promediando el valor. Las placas miden 25 cm y el densitómetro toma un total de unos 22000 puntos (píxeles), lo que implica una medida cada 11 μm. Esto nos permite una resolución aproximada en el caso de la red (cuya dispersión lineal es, como vimos, de 2.85 Å/mm), del orden de 0.03 Å/píxel (~0.1 cm⁻¹/p).

En el caso del densitómetro MD del CBM, el aparato promedia la medida de intensidad para un rectángulo escogido a lo largo de la placa, tomando un total de unos 3000 puntos (píxeles), lo que implica una medida cada $83 \mu\text{m}$, que nos permite una resolución aproximada para la red de 1 cm^{-1} ; aparentemente, esto implica un empobrecimiento en la resolución para nuestras medidas, sin embargo, dada la anchura que presentan las líneas del espectro y los espectros tan cerrados que tenemos en el caso del Teluro, veremos que en el caso de la red de difracción, las medidas con el densitómetro PE, sin resolver en mayor medida nuestras líneas, aumentan considerablemente el ruido.

Podemos ver un ejemplo comparando dos bandas de un espectro medidas en ambos aparatos, tanto en el caso de utilizar una red de difracción como un prisma:

En las figuras 16a y 16b se muestran dos bandas de fluorescencia para un espectro de Te_2 inducida por la línea de 476.5 nm . Como se puede ver, salvo en el caso de la línea indicada como "3", donde aparecen tres líneas muy próximas, todas las demás líneas aparecen resueltas e identificables.

En las figuras 16c y 16d se muestran las mismas bandas medidas en el PE del CSIC y en el MD del CBM para un espectro realizado con el prisma como elemento dispersivo. Para esta zona del espectro la dispersión lineal del prisma es de aproximadamente 4.5 \AA/mm , lo que implica en el caso del densitómetro PE una resolución en torno a los 0.2 cm^{-1} y en el caso del densitómetro MD de unos 1.8 cm^{-1} . La línea indicada en las figuras con el número 3 está compuesta en realidad por tres líneas separadas unos 0.8 cm^{-1} , por lo que sólo podemos verlas claramente en el espectro de la figura 16a.

Una vez hecha la densitometría de la placa, se asignan las líneas del Ar^+ y se hace una interpolación con las líneas del espectro medido. Como función de interpolación se puede utilizar una función tipo Hartman o bien una función polinómica de orden 2 ó 3, ajustadas por mínimos cuadrados con las líneas patrón. Se observa que una función de tipo Hartman, $f(x) = A + B/(c - x)$, funciona mejor para las interpolaciones en las placas de red, mientras que las placas de prisma se ajustan mejor a una función parabólica. En la Tabla IV se muestra un ejemplo de estos ajustes. Como se puede ver, el error cometido en estos ajustes es del mismo orden de la precisión que nos da el sistema en la medida.

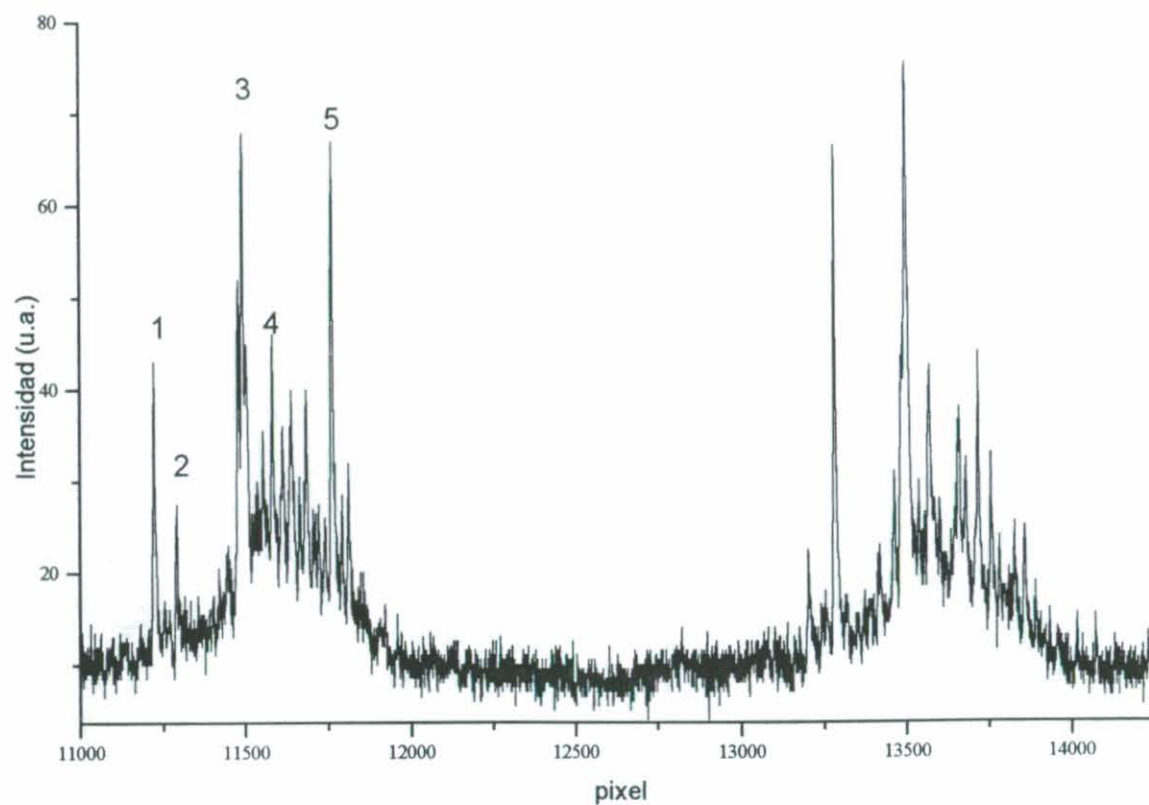


Figura 16a

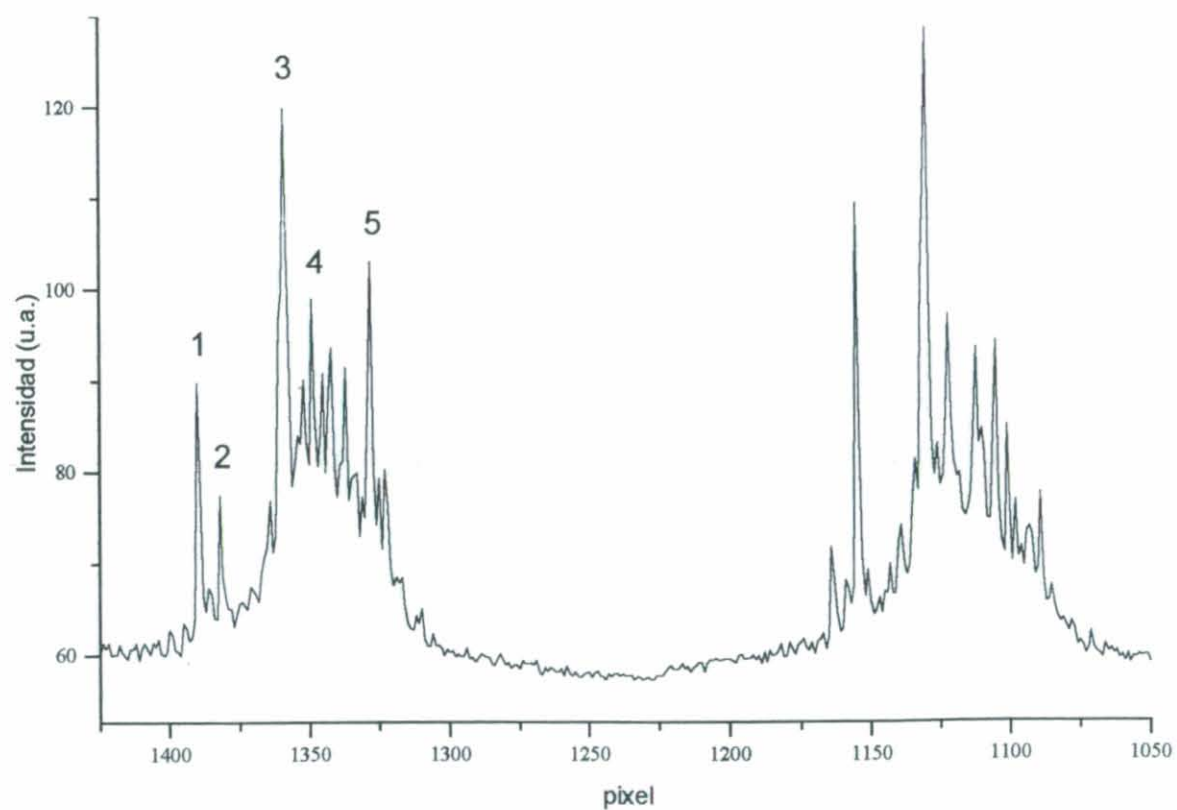


Figura 16b

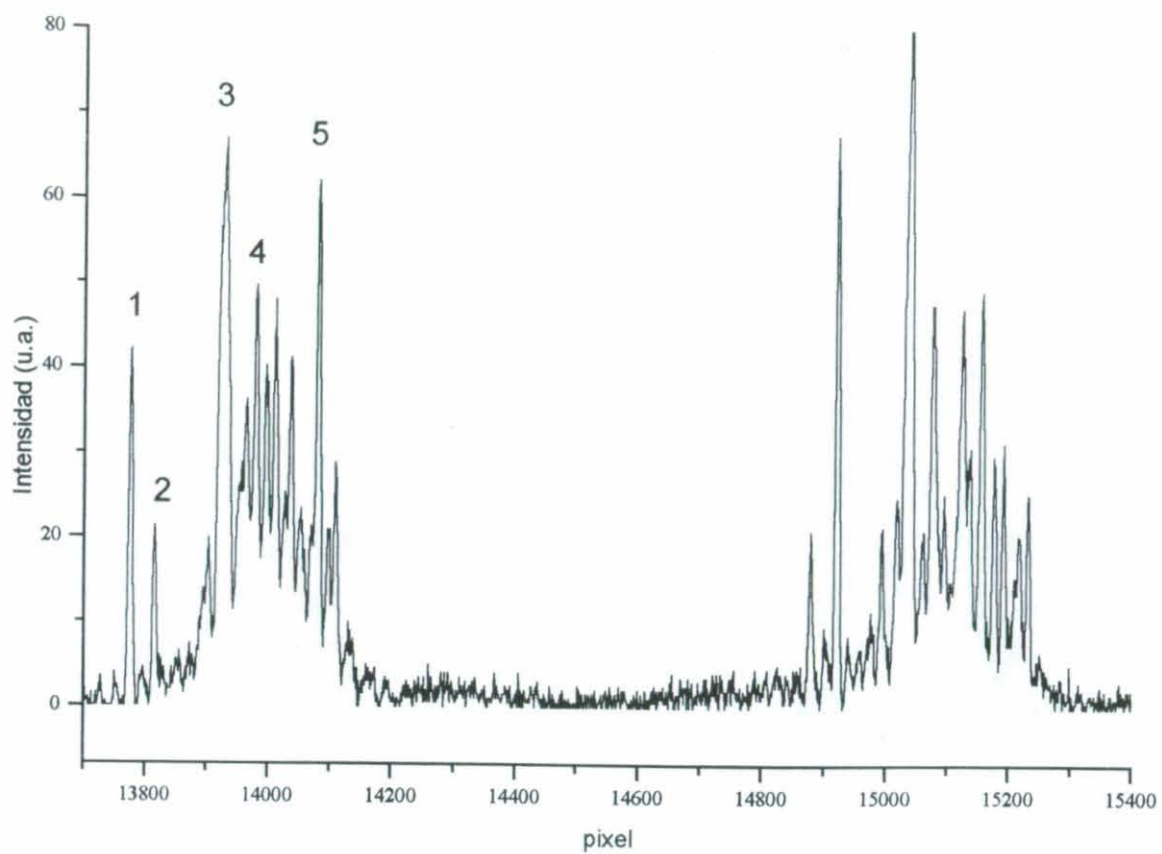


Figura 16c

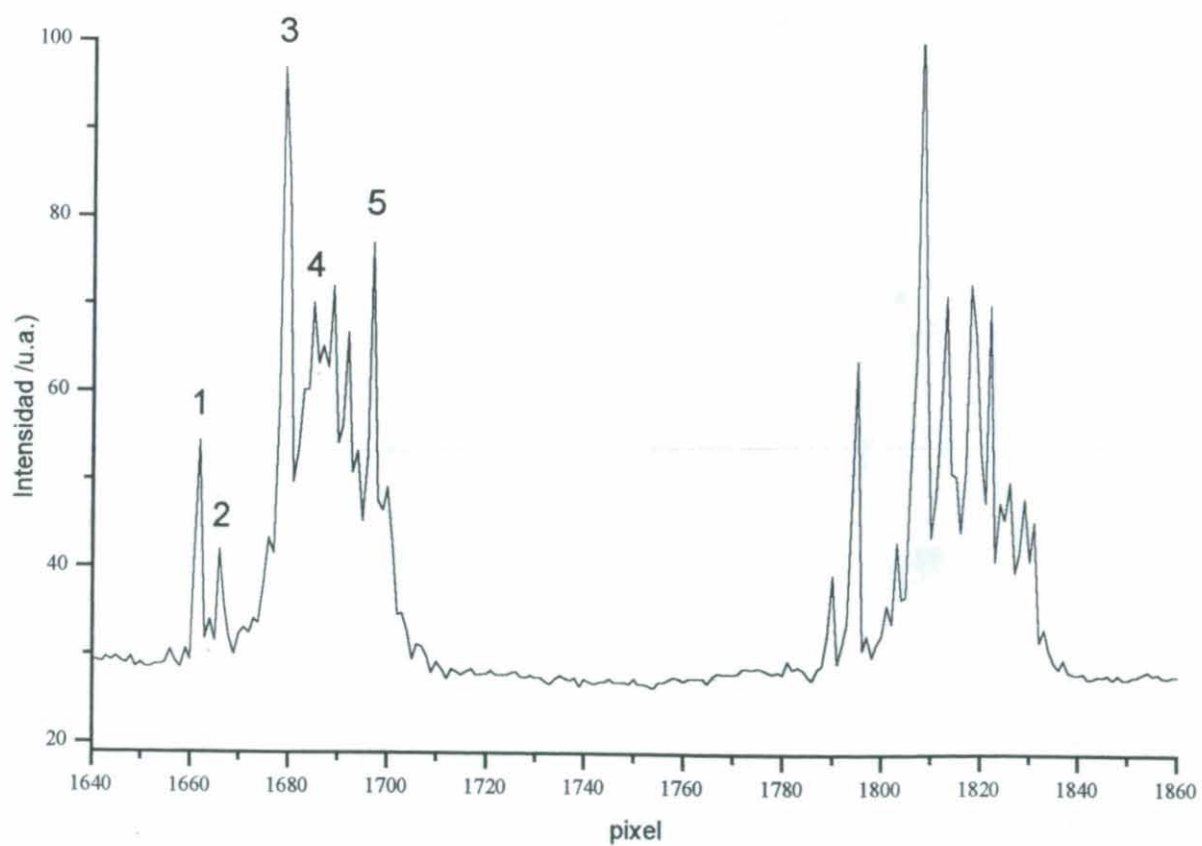


Figura 16d

v calculada (cm ⁻¹)	v teórica (cm ⁻¹)	Diferencia
21726,1	21726,12	-0,00107
21672,1	21671,95	0,183
21453,4	21453,34	0,02954
21426,2	21426,56	-0,38266
21219,3	21219,30	-0,04298
21018,2	21018,26	-0,08198
20774,4	20774,53	-0,16952
20506,9	20507,07	-0,14936
20271,7	20271,80	-0,09425
20239,8	20239,56	0,19527
20061,0	20060,97	0,05487
19774,6	19774,64	-0,05845
19755,1	19755,32	-0,24983
19551,3	19551,20	0,10658
19539,1	19539,44	-0,35758
19316,6	19316,60	0,05825
19083,2	19083,20	0,03491

Tabla IV. Interpolación para espectro de red medido con PE del CSIC

1.4.2 Densitometría de placas. Criterio de medida de intensidades.

La intensidad experimental de cada línea es el área del pico correspondiente en el espectro. Sin embargo, si comparamos intensidades relativas entre las líneas de una progresión (es decir transiciones desde el mismo estado vibrorrotacional excitado, y por lo tanto con la misma vida media y la misma anchura), la comparación de áreas debe ser equivalente a la comparación de alturas de los picos. Esto se comprueba experimentalmente en placas de Na_2 donde las líneas en general se encuentran bastante aisladas y no hay problema para medirlas, y en placas de Te_2 para líneas aisladas, que se encuentran bastante separadas del centro de la banda.

En la figura 17 se muestra una zona del espectro de fluorescencia del Na_2 obtenido con la línea de 4727 \AA del láser de Ar^+ . En la tabla V se comparan los valores de altura y área de los 15 picos indicados en el espectro, referidos a la línea 3.

Nº línea	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Altura	67	42	100	81	99	101	102	133	90	53	173	142	129	170	163
Area	64	38	100	86	84	94	106	143	112	63	180	153	117	153	149

Tabla V. Comparación de intensidades en la figura 17

Como se puede observar, la diferencia entre una medida y otra no es en general mayor de un 5% excepto en los casos de líneas que aparecen parcialmente solapadas. En la Tabla VIa se comparan en altura y área las cinco líneas indicadas en los espectros de Te_2 de la figura 16, con referencia a la línea 1. En el caso del Te_2 la estructura en bandas bastante cerradas del espectro dificulta en gran medida la medida de intensidades como áreas de picos. Para líneas separadas de la banda, como la línea 2 observamos también que no hay diferencia entre considerar áreas o alturas. Sin embargo, para líneas que se encuentran en el centro de la banda hay una gran diferencia entre uno y otro valor. Aunque en uno y otro caso se comete cierto error debido al solapamiento que produce un cierto fondo en toda la banda, se observa que ,excepto en el caso en que la coincidencia entre dos líneas sea muy alta (en torno a 0.05 cm^{-1}), el efecto que se produce es de un ensanchamiento en la línea, más que un aumento en la altura, por lo que se comete un error menor al considerar ésta como medida de intensidad.

	Red	PE	Red	DM	Prisma	PE	Prisma	DM
Nºlínea	Altura	Area	Altura	Area	Altura	Area	Altura	Area
1	100	100	100	100	100	100	100	100
2	64	50	60	61	50	53	56	73
3*	158	411	193	332	159	390	250	374
4	117	154	127	127	118	169	155	164
5	155	167	140	159	147	180	180	245

Tabla VIa.

	Red	PE
Nºlínea	Altura	Area
3a	120.9	143.3
3b	158.1	143.3
3c	104.6	124.7

Tabla VIb

Así en el caso de la línea 3, podemos ver en la figura 16a, que en realidad se trata de tres líneas solapadas, que aparecen como una sola línea ancha en los espectros con menor resolución. La medida de estas tres líneas para el caso del espectro 16a aparece en la tabla VIb. Como se puede observar, excepto en el caso del espectro 16d, el de menor resolución, este solapamiento de líneas no produce un aumento apreciable en la altura del pico. Como veremos en la sección de resultados, es una estructura muy típica de los espectros de Te_2 la aparición de una línea muy intensa en el centro de las bandas que coincide con las ramas P y R de dos progresiones muy semejantes. En estos casos, se estimó como valor intensidad para las dos ramas de cada progresión la correspondiente a la línea que quedaba fuera de la banda.

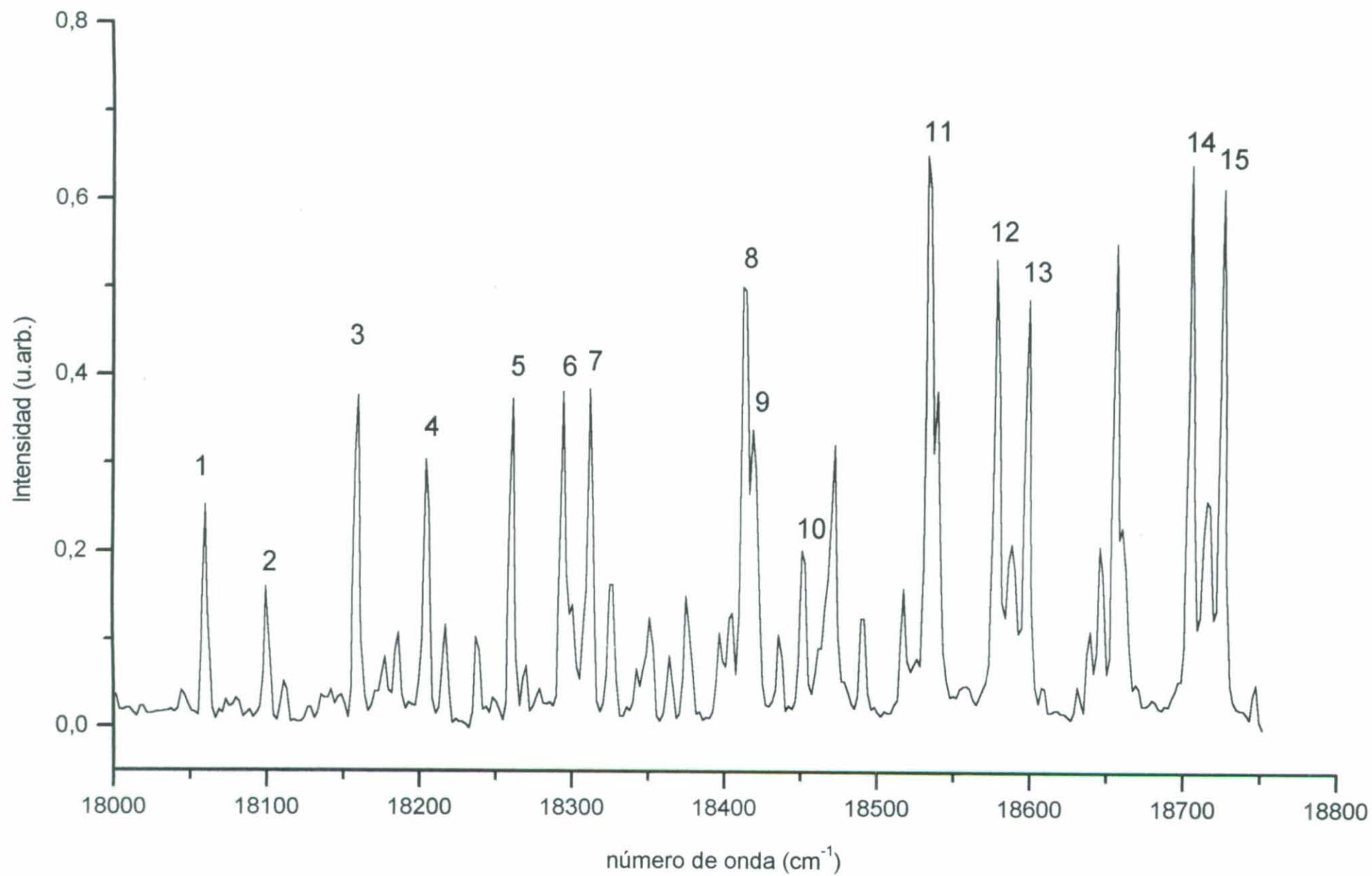


Figura 17

2. Métodos teóricos

Según vimos en las ecuaciones (72), (73) y (74) del capítulo I, para el cálculo de intensidades de líneas de fluorescencia y probabilidades de transición, es necesario evaluar los elementos de matriz $R_{n,v'',J''}^{m,v',J'}$. Para ello, necesitamos a su vez conocer las funciones de estado vibrorrotacionales $\psi_{v,J}$ implicados en la transición, así como la función momento de transición electrónico $D_{mn}(R)$ entre los estados electrónicos implicados. En este apartado se desarrollan los métodos de cálculo utilizados para la construcción de potenciales necesarios para la obtención de las autofunciones $\psi_{v,J}$, así como las diferentes aproximaciones para la obtención de una función $D_{mn}(R)$, bien por métodos *ab initio* o a partir de datos experimentales (aproximación r-centroide). Se desarrolla también brevemente la expresión de los factores de Hönl-London para los sistemas concretos B-X del Te_2 y el Na_2 .

2.1 Cálculo de potenciales

Tanto para el cálculo de los factores de Franck-Condon como para el cálculo del momento de transición electrónico en la aproximación r-centroide, es necesario conocer las autofunciones de los estados vibrorrotacionales $\psi_{v,J}$ implicados en la transición, mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. De acuerdo con la ecuación (19), pero expresada en términos de energía (cm^{-1}):

$$(89) \quad \left[-\frac{h}{8\pi^2 c \mu} \frac{d^2}{dR^2} + U_J(R) \right] \psi_{v,J}(R) = T_{v,J} \psi_{v,J}(R)$$

donde R es la distancia internuclear, μ la masa reducida de los núcleos y $\psi_{v,J}$ es la función vibrorrotacional que caracteriza al estado (v,J) . En la ecuación estamos despreciando pequeñas contribuciones de acoplamientos electrónico-rotacionales. El potencial $U_J(R)$ es el potencial efectivo en cm^{-1} , incluyendo la rotación, es decir, $V_J(R)/hc$. (es habitual en nomenclatura espectroscópica expresar los potenciales como términos de energía utilizando la letra U en lugar de la V, por lo que, salvo indicación expresa, hablaremos siempre en términos de energía).

$$(90) \quad U_J(R) = U_0(R) + \frac{\hbar J(J+1)}{8\pi^2 c \mu R^2}$$

y $U_0(R)$ el potencial sin rotación de la molécula, únicamente válido dentro de la aproximación adiabática.

Si tenemos en cuenta la contribución correspondiente a los diferentes casos de acoplamiento rotación-electrónico, debemos introducir en la expresión del potencial la corrección a la energía vibrorrotacional; así por ejemplo, en el caso del Na_2 la expresión para el potencial sería:

$$(91) \quad U_J(R) = U_0(R) + \frac{\hbar [J(J+1) - \Lambda^2]}{8\pi^2 c \mu R^2}$$

En el caso del Te_2 con un acoplamiento tipo c la expresión sería la misma, pero sustituyendo Λ por Ω .

Para la obtención de las funciones $\psi_{v,J}(R)$ por tanto es necesario definir previamente unos potenciales adecuados para los estados implicados en la transición.

Para la construcción de dichos potenciales se utiliza el método de potenciales híbridos PMO-RKR-Largo Rango desarrollado en nuestro laboratorio⁸ consistente en un potencial RKR para la zona donde existen medidas experimentales construido a partir de los términos energéticos, y una extensión a todo el rango de distancias internucleares utilizando un potencial de tipo Morse perturbado para la zona del mínimo y una función en potencias inversas de R para la zona de largas distancias con límite en la energía de disociación del estado electrónico correspondiente. A continuación describiremos brevemente el método de obtención de potenciales tipo RKR.

2.1.1 Método RKR

El método RKR (Rydberg-Klein-Rees)⁹ es un método para la construcción de potenciales a partir de constantes moleculares, válido en la zona donde existen valores experimentales de $G(v)$ y $B_v(J)$.

En una primera aproximación se basa en la condición de cuantización de 1^{er} orden de Bohr-Sommerfeld para una partícula de masa μ sometida a un potencial efectivo $U(R)$. Podemos expresarla como:

$$2\pi\beta(\nu + 1/2) = \oint \sqrt{T - U(R)} dR \quad \text{donde } \beta = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c \mu}}$$

y la integral circular se extiende a un ciclo completo, tomándose el origen de energías como $U(R_e) = 0$.

Si definimos R_+ y R_- como los puntos de retroceso clásicos e imponemos la condición $U(R_-) = T = U(R_+)$ podemos escribir la ecuación como:

$$(92) \quad \nu + 1/2 = \frac{1}{\pi\beta} \int_{R_-}^{R_+} \sqrt{T - U(R)} dR$$

y el potencial $U(R)$ lo hemos definido anteriormente en la ecuación (19) como

$$(93) \quad U_J(R) = U_0(R) + \frac{\hbar J(J+1)}{8\pi^2 c \mu R^2} = U_0(R) + \frac{J(J+1)\beta^2}{R^2}$$

Por una parte, de esta ecuación se deduce que el segundo miembro debe ser un número semientero y, considerando la ν como una función continua de la energía obtenemos:

$$(94) \quad \frac{d\nu}{dT} = \frac{1}{2\pi\beta} \int_{R_-}^{R_+} \frac{dR}{\sqrt{T - U(R)}}$$

lo cual es proporcional desde un punto de vista clásico al período del sistema:

$$(95) \quad \Gamma(T) = \sqrt{2\mu} \int_{R_-}^{R_+} \frac{dR}{\sqrt{T - U(R)}}$$

Siguiendo un complejo proceso de cambio de variable¹⁰ utilizado en Física Clásica llegamos a:

$$(96) \quad R_+ - R_- = 2\beta \int_{v_0}^v \frac{dv'}{\sqrt{G(v) - G(v')}}$$

donde v_0 es el valor del número cuántico vibracional correspondiente al mínimo de la curva de energía potencial, $G(v_0)=0$. De forma precisa $v_0 = -1/2 - \Delta$ y $\Delta \equiv Y_{00}/Y_{10}$ tiene en cuenta el término Y_{00} del desarrollo de Dunham para el potencial vibrorrotacional (corrección de Kaiser¹¹).

Por otro lado, teniendo en cuenta que la energía depende del número cuántico vibracional v y del rotacional J y si derivamos la primera ecuación con respecto a $J(J+1)$ obtenemos:

$$(97) \quad B_v \frac{dv}{dT} = -\frac{\beta}{2\pi} \int_{R_-}^{R_+} \frac{dR}{R^2 \sqrt{T - U(R)}} \quad \text{donde } B_v = \left[\frac{\partial T(v, J)}{\partial [J(J+1)]} \right]_{J=0}$$

y, aplicando el mismo cambio de variable que anteriormente, se obtiene la segunda ecuación:

$$(98) \quad \frac{1}{R_-} - \frac{1}{R_+} = \frac{2}{\beta} \int_{v_0}^v \frac{B_v dv'}{\sqrt{G(v) - G(v')}}$$

Podemos obtener los puntos de retroceso clásicos a partir de medidas experimentales de términos vibracionales $G(v)$ con el sistema de ecuaciones que quedaría de la forma:

$$(99) \quad R_{\pm} = \sqrt{f^2 + \frac{f}{g} \pm f} \quad \text{donde}$$

$$(100) \quad f = \beta \int_{\frac{1}{2}\Delta}^v \frac{dv'}{\sqrt{G(v) - G(v')}} \quad g = \frac{1}{\beta} \int_{\frac{1}{2}\Delta}^v \frac{B_v dv'}{\sqrt{G(v) - G(v')}}$$

Evidentemente, estas dos ecuaciones presentan en su solución una singularidad, cuando $v=v_0$ que puede resolverse mediante diversas técnicas matemáticas. El programa que hemos utilizado en nuestro caso para resolverlas, lo hace de manera exacta utilizando un cambio de variable.

2.1.2 Extensión del potencial a zonas de corto y largo rango

Como ya se ha comentado, la zona RKR sólo corresponde al rango de datos experimentales; ahora bien, para la resolución de la ecuación radial de Schrödinger, requerimos un potencial lo más preciso posible y es por ello que ampliamos el potencial a la zona de radio de equilibrio y a la zona de corto y largo rango. Por supuesto, la conexión entre las distintas partes del potencial debe ser lo más suave posible, como veremos más adelante.

Para la zona del mínimo podemos optar por un potencial de Morse perturbado o bien, en el caso de moléculas pesadas, donde el valor de Y_{00} es pequeño, se calculan artificialmente con el programa de cálculo del potencial RKR puntos intermedios para $-0.5 < v < -0.1$ y el radio de equilibrio, calculado a partir de:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e^2}$$

Para la zona de largo rango se utiliza un ajuste suave a una función de tipo:

$$(101) \quad f(R) = C_0 + \frac{C_{12}}{R^{12}} + \frac{C_{10}}{R^{10}} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_6}{R^6}$$

utilizando los últimos puntos del potencial RKR y, a distancias largas, la energía de disociación del estado. En el caso de no tener datos experimentales directos de la D'_e , ésta puede calcularse indirectamente a partir de las medidas experimentales del estado fundamental y la transición atómica como (ver figura 18):

$$(102) \quad D'_e = D''_e + \tilde{\nu}_{at} - T_e$$

Para la zona interior se utiliza un ajuste de los últimos puntos RKR a una función de tipo:

$$(103) \quad f(R) = A.e^{-\alpha R}$$

Los resultados para los potenciales de ambos estados en los sistemas estudiados se muestran en la sección 1 del Capítulo III.

La autoconsistencia del potencial construido se comprueba mediante la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger y la comparación con los términos $G(v)$ y $B_v(J)$ experimentales.

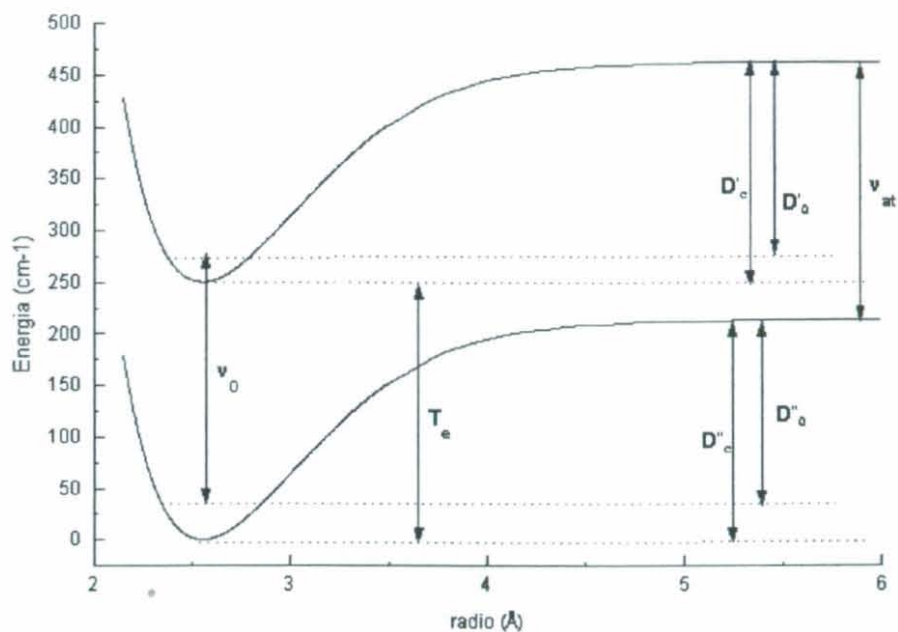


Figura 18

2.2 Función $D(R)$. Aproximación r-centroide y cálculos ab initio

Según la ecuación (74):

$$(104) \quad |R_{n,v',J'}^{m,v'',J''}|^2 = S_{J',J''} \left| \int \psi_{v'}^* [D_{nm}(R)] \psi_{v''} dR \right|^2 \equiv S_{J',J''} |D_{v',v''}|^2$$

Una vez obtenidas las funciones $\psi_{v,J}(R)$ a partir de los potenciales, el problema a abordar es la obtención de una función momento de transición $D(R)$.

En sistemas en los que el momento de transición electrónico no varía sustancialmente con la distancia internuclear, la ecuación (104) pasa a tener la expresión:

$$(105) \quad |R_{n,v',J'}^{m,v'',J''}|^2 = S_{J',J''} \bar{S}_e^{mn} q_{v',v''}$$

donde se define $S_e^{mn}(R_{v',v''})$ como:

$$(106) \quad |D_{v',v''}^{mn}|^2 = q_{v',v''} S_e^{mn}(R_{v',v''})$$

y \bar{S}_e^{mn} es un valor constante del momento dipolar electrónico promediado en el rango de R en que se produce la transición, y la distribución de intensidades depende exclusivamente de los factores de Franck-Condon, $q_{v',v''}$.

En los casos en que no es posible hacer esta aproximación, habitualmente se expresa de forma empírica la función D(R) como un desarrollo polinómico¹²:

$$(107) \quad D(R) = \sum_n a_n R^n$$

Se ha encontrado experimentalmente^{13,14} que en la mayoría de los sistemas es suficiente una extensión del desarrollo hasta n=1 o n=2, de forma que la función D(R) toma la expresión:

$$(108) \quad D(R) = R_0 + \alpha.R + \beta.R^2$$

y por tanto la ecuación (104) pasa a:

$$(109) \quad |R_{n,v',J'}^{m,v'',J''}|^2 = S_{J',J''} \cdot |R_0 + \alpha \langle v' | R | v'' \rangle + \beta \langle v' | R^2 | v'' \rangle|^2$$

Es habitual utilizar para el cálculo de estos elementos de matriz la aproximación r-centroide¹⁵, propuesta por Jarman en 1954, según la cual se observa numéricamente que para múltiples sistemas se cumple que:

$$(110) \quad \frac{\langle v' | R^n | v'' \rangle}{\langle v' | v'' \rangle} = \left(\frac{\langle v' | R | v'' \rangle}{\langle v' | v'' \rangle} \right)^n$$

donde la primera parte de la igualdad representa el n-ésimo r-centroide, $R_{v',v''}^n$

Desarrollando entonces la ecuación (108) llegamos a una expresión para los elementos de la matriz momento de transición de la forma:

$$(111) \quad |R_{n,v',J'}^{m,v'',J''}|^2 = S_{J',J''} \cdot q_{v',v''} \cdot S_e^{mn}(R_{v',v''})$$

y la probabilidad de transición para una línea de una serie de fluorescencia:

$$(112) \quad A_{n,v',J'}^{m,v'',J''} = \frac{64\pi^4 (\tilde{\nu}_{n,v',J'})^3}{3h} \frac{S_{J',J''}}{2J'+1} \cdot q_{v',v''} \cdot S_e^{mn}(R_{v',v''})$$

La función $S_e^{mn}(R_{v',v''})$ se puede entonces calcular directamente a partir de los r-centroides. La manera de obtener esta función experimentalmente es ajustarla con medidas de intensidades de series bien conocidas. Para una progresión determinada ($v', J' \rightarrow v''=0,1,2,\dots, J'\pm 1$), utilizando una de las líneas como referencia, tendremos que:

$$(113) \quad \frac{S_{ei}}{S_{er}} = \frac{I_i}{I_r} \cdot \frac{v_r^3}{v_i^3} \cdot \frac{q_r}{q_i}$$

donde r indica la línea tomada como referencia e i todas las demás líneas de la serie.

Conocidos todos estos valores, podemos ajustar una función:

$$(114) \quad \sqrt{\frac{S_{ei}}{S_{er}}} = a + b.R_{v',v''} + cR_{v',v''}^2$$

que nos da la dependencia relativa de S_e^{mn} con los r-centroides. Para obtener el valor absoluto, se utiliza el valor de la vida media del nivel (v', J') de una de las progresiones medidas, ya que:

$$(115) \quad \frac{1}{\tau_{n,v',J'}} = A_{n,v',J'} = cte.k. \sum_{v'',J''} \tilde{v}_i^3 . q_i . [a + b.R_{v',v''} + cR_{v',v''}^2]^2$$

donde la constante tiene en cuenta el valor de $\frac{64\pi}{3h}$ y el valor de $\frac{S_{J',J''}}{2J'+1}$, fijo para cada progresión. Una vez determinado k , tenemos el valor absoluto de la función momento de transición:

$$(116) \quad k(a + b.R_{v',v''} + cR_{v',v''}^2) = R_0 + \alpha.R_{v',v''} + \beta R_{v',v''}^2$$

En los últimos años y con la mejora de los métodos computacionales, se han hecho muchos estudios para determinar funciones momento de transición electrónico por métodos *ab initio*, si bien los estudios realizados por el momento sólo han obtenido buenos resultados para sistemas bastante sencillos y sin tener en cuenta acoplamientos rotacional-electrónicos. Los resultados para cualquier propiedad molecular distinta al valor de la energía, son mucho más sensibles al tipo de funciones utilizadas para el cálculo. Hay mucha bibliografía^{16,17,18} sobre cálculos *ab initio* para múltiples sistemas electrónicos de la molécula de H_2 , así como para hidruros alcalinos y otros sistemas sencillos^{19,20,21,22}. Para la molécula de Na_2 , existen diversos cálculos *ab initio*, algunos de los cuales²³, obtienen resultados muy semejantes a los experimentales²⁴ para la zona r-centroide, y extienden además la función a zonas de largo rango. En el caso del Te_2 , con acoplamiento C de Hund, no se ha encontrado hasta el momento ningún dato en la bibliografía sobre cálculos *ab initio* para la función $D(R)$.

Para el cálculo de intensidades en la caso del Na_2 , se utilizó la función *ab initio* dada por Stevens²⁴.

Para los cálculos en el Te₂, como veremos en la parte de resultados, se utilizó la función experimental modificada de la función obtenida por Harya et al.²⁵, ya que si bien ésta se comportaba cualitativamente bien, proporcionaba valores de vidas medias muy inferiores a las obtenidas por otros autores y en nuestro laboratorio.

2.3 Cálculo de Factores de Franck-Condon, probabilidades de transición y vidas medias

Para el cálculo de los factores de Franck-Condon, r-centroides, probabilidades de transición y vidas medias, se utilizó un programa de cálculo en Fortran modificado del programa INTENSITY de Zemke y Stwaley²⁶

Dicho programa resuelve numéricamente la ecuación radial de Schrödinger (ver ec. 84) utilizando el método de integración paso a paso de Numerov²⁷ y Cooley²⁸ para obtener autofunciones $\psi_{v,J}$ y autovalores $T_{v,J}$ a partir de una curva de potencial dada $U(R)$. Así mismo, dada una función $D(R)$, permite el cálculo de los r-centroides $\langle v', J' | R | v'', J'' \rangle / \langle v', J' | v'', J'' \rangle$, los factores de Franck-Condon $|\langle v', J' | v'', J'' \rangle|^2$ y los coeficientes de Einstein de emisión espontánea $A_{v',J';v'',J''}$ definidos sin tener en cuenta el factor de Hönl-London, es decir

$$(117) \quad A_{v',J';v'',J''} = 7.2356 \times 10^{-6} \cdot \tilde{\nu}^3 \cdot |D_{v',J';v'',J''}|^2$$

donde el factor que multiplica es la constante en unidades de $s^{-1} \cdot cm^3 \cdot (e\text{\AA})^{-2}$.

La vida media para cada estado (v', J') se obtendrá directamente de estos coeficientes y los correspondientes factores Hönl-London y de degeneración como:

$$(118) \quad \frac{1}{\tau_{v',J'}} = A_{v',J'} = \frac{S_{J'}^R}{2J'+1} \sum_{v''} A_{v',J';v'',J'-1} + \frac{S_{J'}^P}{2J'+1} \sum_{v''} A_{v',J';v'',J'+1}$$

en el caso de una progresión RP, o bien como:

$$(119) \quad \frac{1}{\tau_{v',J'}} = A_{v',J'} = \frac{S_{J'}^Q}{2J'+1} \sum_{v''} A_{v',J';v'',J'}$$

en el caso de una progresión Q.

2.4 Factores de Hönl-London

Los factores de Hönl-London, proceden de la integración de la parte rotacional de la función de onda²⁹:

$$(120) \quad S_{J',J''} = 3 \sum_{M=-J}^J \left| L_{J',\Omega',M}^{J'',\Omega'',M} \right|^2$$

donde

$$(121) \quad L_{J',\Omega',M}^{J'',\Omega'',M} = \int \psi_{J',\Omega',M}^*(\theta, \omega) \cdot \psi_{J'',\Omega'',M} \sin \theta \cdot \left\{ \frac{\sin \theta}{\cos \theta} \right\} d\theta d\omega$$

$\sin \theta d\theta d\omega$ es la parte del elemento de volumen correspondiente a las coordenada nucleares angulares y $\sin \theta$ ó $\cos \theta$ es la parte dependiente de las coordenadas nucleares del momento dipolar electrónico.

La forma general para calcular estos factores en el caso de transiciones entre estados de la misma multiplicidad viene dada por:

Rama	$S_{J,J''}$	Ramas		$S_{J,J''}$
$\Delta\Lambda=0$	${}^{2s+1}X_{\Omega} \rightarrow {}^{2s+1}X_{\Omega}$	$\Delta\Lambda=+1$	$\Delta\Lambda=-1$	${}^{2s+1}X_{\Omega'} \rightarrow {}^{2s+1}Y_{\Omega'}$
P(J)	$\frac{J^2 - \Omega^2}{J}$	P(J)	P(J-1)	$\frac{(J - \Omega - 1)(J - \Omega)}{2J}$
Q(J)	$\frac{\Omega^2 (2J + 1)}{J(J + 1)}$	Q(J)	Q(J)	$\frac{(J + \Omega + 1)(J - \Omega)(2J + 1)}{2J(J + 1)}$
R(J)	$\frac{(J + 1)^2 - \Omega^2}{J + 1}$	R(J)	P(J+1)	$\frac{(J + \Omega + 1)(J + \Omega + 2)}{2(J + 1)}$

Tabla VII

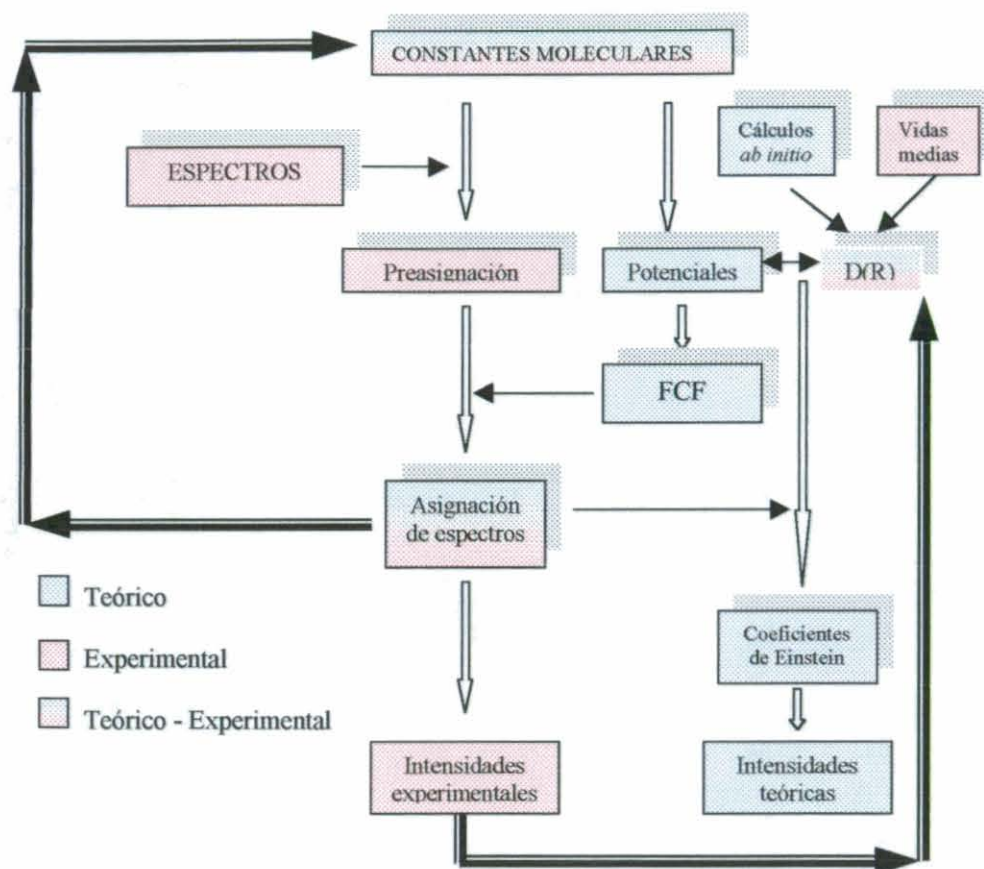
Estas ecuaciones sólo son válidas para el caso a de Hund. En el caso de otros acoplamientos rotoelectrónicos, habría que tener en cuenta la expresión de la función rotacional correspondiente. En el caso c de Hund, por ejemplo, las expresiones son las mismas indicadas en la tabla VII, y en el caso de una transición entre estados singletes para el caso a, obtenemos las expresiones sin más que sustituir Ω por Λ , de forma que para los dos sistemas estudiados los factores quedan como:

Para el sistema $BO_u^+ \rightarrow XO_g^+$ del Te_2 : $S_{J',J'+1}^P = J'+1$ y $S_{J',J'-1}^R = J'$

Para el sistema $B^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ del Na_2 : $S_{J',J'+1}^P = J'$; $S_{J',J'-1}^R = J'+1$ y $S_{J',J'}^Q = 2J'+1$

3. Integración teórico-experimental

En este apartado se pretende dar de forma esquemática una visión general del método de trabajo seguido en esta tesis. Como se ha descrito, nuestro trabajo presenta dos vertientes, teórica y experimental, cuya integración se representa en el siguiente esquema.



Partiendo de las constantes moleculares existentes en la bibliografía, es posible realizar una preasignación de los espectros obtenidos experimentalmente. En el caso del Te_2 , sin embargo, debido al espectro tan cerrado que presenta y a los múltiples isótopos, hay un gran número de coincidencias con la transición láser, de forma que es imposible asignar inequívocamente las series de los espectros en este primer análisis. A la dificultad intrínseca del sistema hay que añadir la existencia de muy pocas constantes moleculares para el estado excitado en la bibliografía, y sólo para dos isótopos.

Por otra parte, a partir de las constantes moleculares podemos obtener curvas de potencial para los estados electrónicos implicados mediante el método RKR-Largo Rango, que nos permite calcular los factores de Franck-Condon para el sistema. Dado

que la función momento dipolar electrónico no varía drásticamente con la distancia internuclear en la zona r-centroide, los FCF calculados nos permiten realizar una asignación más precisa de las transiciones existentes entre todas las posibles coincidencias, pues nos da una idea cualitativa de la distribución de intensidades de la progresión. Una vez asignados los espectros, todas estas transiciones, junto a los datos ya existentes en la bibliografía, nos permiten disponer de un amplio conjunto de datos con el que ampliar y mejorar las constantes moleculares, en un proceso cíclico hasta optimizar los resultados. Por otro lado, la medida de intensidades y vidas medias experimentales nos permite igualmente optimizar la función momento dipolar electrónico, que, junto a los potenciales recalculados nos permite determinar las probabilidades de transición, intensidades y vidas medias teóricas. Finalmente, la optimización de este proceso nos permite asignar con una cierta garantía las líneas de aquellas progresiones que aparecen sólo parcialmente en el espectro.

3.1 Análisis y asignación preliminar del espectro

Una vez obtenidos los espectros corregidos e interpolados en número de onda, se procede a la asignación preliminar del espectro utilizando el set de constantes existente en la bibliografía. Para ello se procede a buscar todas las posibles coincidencias de la línea láser de excitación con transiciones del sistema en estudio. Toda serie de fluorescencia debe contener necesariamente una línea asociada a la transición de excitación láser, de forma que una de las líneas de la serie debe cumplir que:

$$(122) \quad \tilde{\nu}_L = T(\nu', J') - T(\nu'', J'')$$

donde, según la ecuación (35)

$$(35) \quad T(\nu, J) = Te + G(\nu) + F_v(J)$$

y $G(\nu)$ y $F_v(J)$ se pueden expresar, según las ecuaciones (36) y (37), en función de las constantes espectroscópicas.

Mediante un sencillo programa de cálculo, podemos obtener un conjunto de valores (ν', J', ν'', J'') de transiciones coincidentes con el láser y generar a continuación la serie completa $(\nu', J') \rightarrow (\nu''=0, 1, 2, \dots, J''=\pm 1)$ en el caso de series con excitación R ó P y $(\nu', J') \rightarrow (\nu''=0, 1, 2, \dots, J''=0)$ en el caso de serie Q cuando éstas están permitidas.

Para el caso de la molécula de Na_2 en la que sólo existe un isótopo y se conoce un gran número de constantes espectroscópicas, se pueden asignar todas las series PR del espectro de manera bastante sencilla analizando la banda en que aparece la transición láser y una o dos bandas adyacentes. Cuando la excitación es P ó R, la línea del doblete correspondiente a la línea de excitación debe aparecer también en la banda del láser. Dentro de la misma serie, el espaciado rotacional entre dos líneas del mismo nivel vibracional será:

$$(123) \quad \Delta v_{rot}(v'', J'') = T(v'', J'-1) - T(v'', J'+1)$$

y el espaciado vibracional entre dos líneas P ó R de dos bandas consecutivas:

$$(124) \quad \Delta v_{vib}(v'', J'') = T(v''+1, J'') - T(v'', J'')$$

Por tanto, estudiando el espaciado de las líneas alrededor de la línea láser, Δ_d , podemos resolver (123) para varios v'' bajos (niveles de población apreciable), obteniendo un rango de posibles valores de J'' . Una vez obtenidos estos valores posibles, se resuelve v'' en (124) para cada uno de ellos hasta obtener un valor entero y, a continuación se obtiene v' resolviendo la ecuación (122). Este método es sencillo y permite una asignación casi completa del espectro³⁰. Para las progresiones Q esto no es posible, ya que no presentan doblete y solo contamos con la ecuación (124) y la coincidencia con la transición láser. En este caso se obtuvieron los números de onda correspondientes a las posibles series Q y se utilizó el criterio de intensidades. Si la progresión aparece en el espectro, se buscan aquellas líneas cuyo factor $q_{v',v''}$ sea mas alto, ya que serán las mas intensas. Si no se encuentran estas líneas, la progresión no aparece en el espectro o bien es demasiado débil para apreciarla.

En el caso del Te_2 , en principio, se podría utilizar el mismo recurso que en el caso del Na_2 , ya que sólo aparecen progresiones R y P. Sin embargo nos encontramos con dos problemas. Las constantes espectroscópicas no son tan buenas como en el Na_2 y la resolución de las ecuaciones mencionadas no nos da una asignación inequívoca aunque si una idea de los valores de los números cuánticos vibracionales y rotacionales. Por otra parte tenemos el efecto isotópico; hay multitud de coincidencias con el láser para números cuánticos muy semejantes, y las correspondientes líneas para las bandas adyacentes son también muy parecidas, de forma que es imposible diferenciarlas dentro del error experimental de medida. Sólo podremos asignarlas con seguridad al analizar

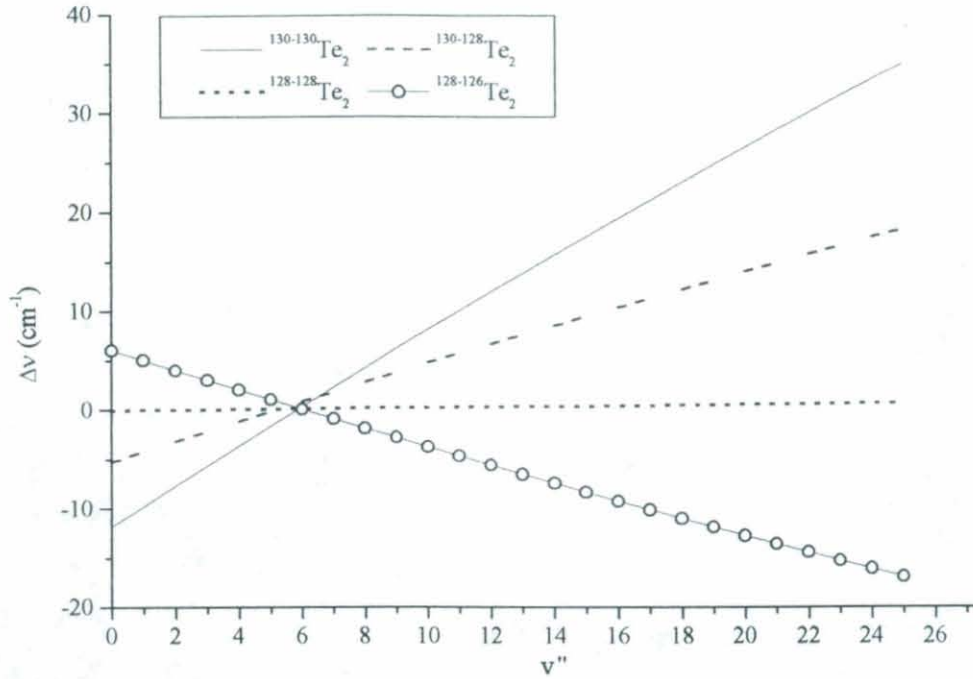


Figura 19

3.2 Cálculo de intensidades y vidas medias

Retomando la definición de intensidad de una serie de fluorescencia (ver Cap.I secc. 4.2), esta viene dada por la expresión:

$$(73) \quad I_{n\nu'J'} = N_{n\nu'J'} \cdot hc \cdot \sum_{\nu''} \tilde{\nu}_{n\nu'J'}^{m\nu''J''} \cdot A_{n\nu'J'}^{m\nu''J''}$$

donde $N_{\nu'J'}$ es la densidad de población del estado superior.

Dado que todas las líneas de una serie proceden del mismo nivel superior (ν', J'), para la comparación de intensidades relativas dentro de la misma se toma como valor teórico de intensidad el propio coeficiente de Einstein $A_{n\nu'J'}^{m\nu''J''}$ que obtenemos del cálculo (es decir, sin tener en cuenta el factor de degeneración $2J'+1$, que también es el mismo para todas las líneas de la serie).

La comparación teórica-experimental se hace normalizando en los dos casos a la suma de todas las bandas observadas.

Para el cálculo de vidas medias se utilizan las ecuaciones (118) y (119) mencionadas en la secc.2.3

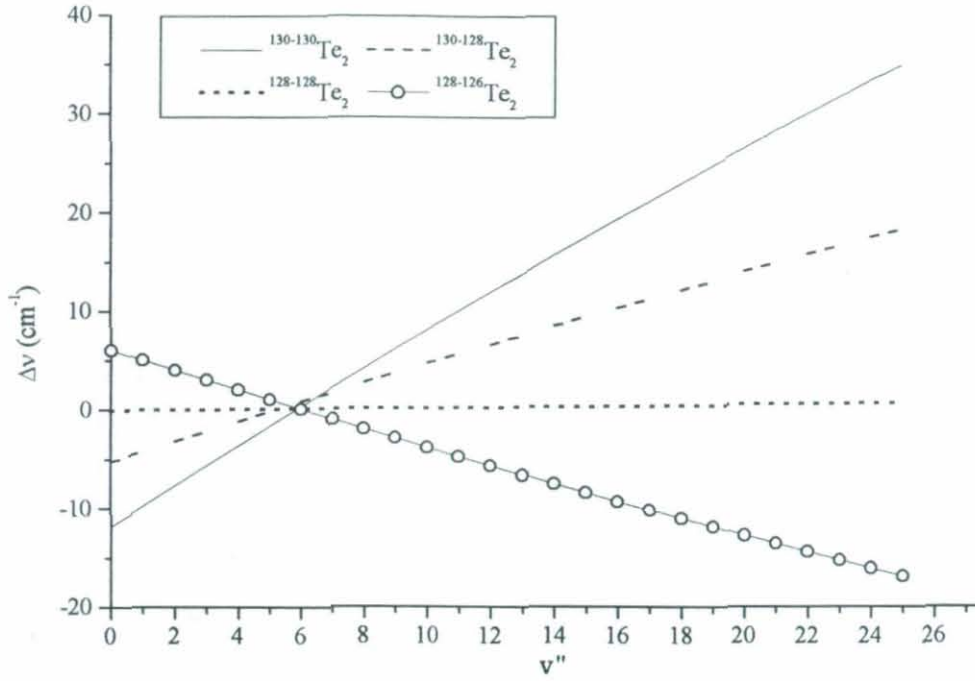


Figura 19

3.2 Cálculo de intensidades y vidas medias

Retomando la definición de intensidad de una serie de fluorescencia (ver Cap.I secc. 5.2), esta viene dada por la expresión:

$$(73) \quad I_{\nu'J'} = N_{\nu'J'} \cdot hc \cdot \sum_{\nu''} \tilde{\nu}_{\nu'J'}^{m\nu''J''} \cdot A_{\nu'J'}^{m\nu''J''}$$

donde $N_{\nu'J'}$ es la densidad de población del estado superior.

Dado que todas las líneas de una serie proceden del mismo nivel superior (ν', J'), para la comparación de intensidades relativas dentro de la misma se toma como valor teórico de intensidad el propio coeficiente de Einstein $A_{\nu'J'}^{m\nu''J''}$ que obtenemos del cálculo (es decir, sin tener en cuenta el factor de degeneración $2J'+1$, que también es el mismo para todas las líneas de la serie).

La comparación teórica-experimental se hace normalizando en los dos casos a la suma de todas las bandas observadas.

Para el cálculo de vidas medias se utilizan las ecuaciones (117) y (118) mencionadas en la secc.3.3

Es importante resaltar que, para que el cálculo sea correcto, debemos asegurarnos de que estamos observando la serie completa, o al menos su mayor parte; debe por tanto cumplirse para las bandas observadas y calculadas que:

$$(125) \quad \sum_{v''} q_{v'J',v''J''} \approx 1$$

La intensidad relativa de distintas series de fluorescencia observadas es proporcional a la densidad de población del estado superior $N_{v'J'}$, el cual es proporcional a la densidad de población del nivel inferior desde el cual es excitado, la probabilidad de absorción y al solapamiento entre la línea de excitación y la energía entre ambos niveles:

$$(126) \quad N_{v'J'} \propto N_{v''J''} \cdot B_{v'J' \leftarrow v''J''} \cdot f(\Delta\nu)$$

siendo $f(\Delta\nu)$ una función simétrica centrada en $\Delta\nu = \nu_{\text{laser}} - \nu_0$. Dado que en nuestro caso la anchura espectral de la línea láser es de unos 5 GHz (0.2 cm^{-1}) y la anchura Doppler de las líneas de absorción es de unos 0.03 cm^{-1} en nuestras condiciones experimentales, podemos considerar esta función como el propio perfil del láser

El coeficiente de absorción de Einstein según la ec.(67) viene dado por:

$$(127) \quad B_{v'J' \leftarrow v''J''} = \frac{1}{8\pi\hbar c \tilde{\nu}^3} \frac{2J'+1}{2J''+1} A_{v'J' \leftarrow v''J''}$$

y la población del nivel inferior, en equilibrio térmico sigue una distribución de Boltzmann:

$$(128) \quad N_{v''J''} = (2J''+1) \cdot e^{-[G(v'') + F_{v''}(J'')] \hbar c / kT}$$

En el caso del Te_2 , para hacer un estudio comparativo de las series de fluorescencia habría que tener también en cuenta el factor de abundancia isotópica.

4. Bibliografía Capítulo II

- ¹ Demtröder, Wolfgang. *"Laser Spectroscopy"*. Springer Verlag 1998
- ² Handbook of Chemistry and Physics, 63rd ed. (1982-83)
- ³ R.F. Brebrick. The Journal of Physical Chemistry, **72**, nº3 (1968)
- ⁴ "Kodak plates and films for scientific photography", 1^aed. Eastman Kodak Co., N.Y. (1973)
- ⁵ Desmond V. O'Connor and David Philips "Time-correlated Single Photon Counting", The Royal Institution, London (1984)
- ⁶ M. D'Orazio and B. Schrader. Journal of Raman Spectroscopy, **2**, 585 (1974)
- ⁷ G. Norlén. Physical Scripta., **8**, 249 (1973)
- ⁸ A.Pardo, J.J.Camacho y J.M.L.Poyato, Chem. Phys., **108**, 15 (1986)
- ⁹ R.Rydberg, Z.Physik, **76**, 376 (1932); O.Klein, Z.Physik, **76**, 236 (1932); A.L.G.Rees, Proc. Phys. Soc. London, **59**, 998 (1942)
- ¹⁰ L.Landau y E.M.Lifshitz, *"Mecánica"*. Pergamon, Oxford (1976). Sec.12
- ¹¹ E.W.Kaiser, J. Chem. Phys., **53**, 1686 (1970)
- ¹² R.W.Nicholls, J.Quant.Spec.Radiat.Transfer, **14**, 233 (1974)
- ¹³ M.M.Hessel, E.W.Smith and R.E.Drullinger, Phys.Rev.Lett, **33**, (21), 1251 (1974)
- ¹⁴ H.Klemsdal, J.Quant.Spec.Radiat.Transfer, **13**, 517 (1973)
- ¹⁵ W.R.Jarmain and R.W.Nicholls, Can.J.Phys, **32**, 201 (1954).
- ¹⁶ L.Wolniewicz, J. Mol. Spectrosc. **180**, (2), 398 (1996)
- ¹⁷ A.Matzkin, Ch.Jungen, S.C.Ross, Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys., **58** (6), 4462 (1998)
- ¹⁸ G.Staszewska, L.Wolniewicz, J. Mol. Spectrosc., **198** (2), 416 (1999)
- ¹⁹ W.T.Zemke, K.K.Verma and W.C.Stwalley, Proceedings of the international conference on lasers'81. December 14-18. (1981)
- ²⁰ F.R.Ornellas. Chem. Phys. Lett., **296** (1,2), 25-33 (1998)
- ²¹ A.Zaitsevskii, C.Teichtel, J.Vigue, G.Bazalgette, Chem. Phys. Lett., **307** (3,4), 277 (1999)
- ²² S.Magnier, M.Aubert-Frecon, Ph.Millie, J. Mol. Spectrosc., **200** (1), 96-103 (2000)
- ²³ W.J.Stevens and M.M.Hessel, J.of Chem. Phys., **66**, (4), 1477-1482 (1976).
- ²⁴ M.M.Hessel, E.W.Smith and R.E.Drullinger, Phys. Rev. Lett., **33**, (21), 1251 (1974)
- ²⁵ R.S.Ferber, Ya.A.Harya and A.V.Stolyarov, J.Quant.Spec.Radiat.Transfer, **47**, (2), 143 (1992)
- ²⁶ Program INTENSITY. W.T.Zemke and W.C.Stwaley. University of Iowa.

-
- ²⁷ B. Numerov, Publ. Observatoire Central Astrop. Russ, **2**, 188 (1933)
- ²⁸ J.W.Cooley, Math. Computation, **15**, 363 (1961)
- ²⁹ I.Kovács. "*Rotational Structure in the spectra of diatomic molecules*", Adam Hilger Ltd., London (1969)
- ³⁰ J.J.Camacho, A.Pardo, A.M.Polo, D.Reyman and J.M.L.Poyato , J. Mol. Spectrosc., **191**, 248-257 (1998)

Capítulo III: Resultados y discusión..... 94

1. Construcción de potenciales	94
1.1 Potenciales para los estados $X\Sigma_g^+$ y $B^1\Pi_u$ de la molécula de Na_2	94
1.2 Potenciales para los estados XO_g^+ y BO_u^+ de la molécula de Te_2	97
2. Función momento de transición	105
2.1 Función $D(R)$ para el sistema B-X del Na_2	105
2.2 Función $D(R)$ para el sistema B-X del Te_2	106
3. Calibrado del espectrógrafo. Ampliación del patrón de Ar^+	109
4. Análisis de placas de Na_2	115
4.1 Línea láser de 4545 Å	116
4.2 Línea láser de 4658 Å	121
4.3 Línea láser de 4727 Å	125
4.4 Línea láser de 5017 Å	135
5. Análisis de placas de Te_2	142
5.1 Línea láser de 4579 Å	143
5.2 Línea láser de 4727 Å	149
5.3 Línea láser de 4765 Å	156
5.4 Línea láser de 4880 Å	161
5.5 Línea láser de 4966 Å	162
5.6 Línea láser de 5017 Å	165
6. Líneas OPL	169
7. Bibliografía Capítulo III	174

Capítulo III: Resultados y discusión.

1. Construcción de potenciales

1.1 Potenciales para los estados $X\Sigma_g^+$ y $B^1\Pi_u$ de la molécula de Na_2

Los potenciales utilizados en este trabajo, fueron obtenidos básicamente a partir de la información espectroscópica encontrada en la bibliografía. En 1982 Verma¹ y colaboradores publican una revisión sobre el Na_2 con más de 300 referencias. En este artículo se da información experimental sobre el estado fundamental, $X\Sigma_g^+$ hasta el $v''=56$ así como constantes muy precisas tanto para el estado X como para el B dadas por Kusch y Hessel². Posteriormente Barrow³ extiende la información vibracional del estado X hasta $v''=62$, 5 cm^{-1} por debajo del límite de disociación y Weder⁴ y Richter⁵ publican información experimental sobre los últimos niveles vibracionales cuasienlazados ($v'=27-33$) del estado B. Como se mencionó en el cap.II, las curvas de potencial se construyen en tres partes; para la zona RKR se utilizó la información vibracional (G_v) y rotacional (B_v) de Kusch y Hessel válida en el caso del estado X hasta $v''=45$ combinada con la de Barrow, que permite extenderlo prácticamente hasta la disociación. Estos valores se muestran en la Tabla IX. En el caso del estado B se combinó igualmente la información de Kusch y Hessel, válida hasta $v'=29$ con la de Wedder y Richter. Los valores para este potencial se muestran en la Tabla X. En ninguno de los dos casos se incluyó corrección de Kaiser (Cap.II, secc2.1.1), ya que los valores eran muy pequeños ($Y_{00}^* = -0.031$, $Y_{00}' = 0.055\text{ cm}^{-1}$).

Para la zona de Largo Rango, se utilizó en el estado $X\Sigma_g^+$ el límite de disociación dado por Jones⁶, $D_e^* = 6022.029(5)\text{ cm}^{-1}$, y para el estado $B^1\Pi_u$ se tuvo en cuenta la barrera de potencial de 370.7 cm^{-1} con respecto al límite de disociación atómico, $\text{Na}(3^2P_{3/2}) + \text{Na}(3^2S_{1/2})$ mencionada por Richter. Para la zona de distancias cortas se realizó una extrapolación analítica según se explicó en la secc. 2.1.2 del capítulo anterior del tipo $A.\text{Exp}(-\alpha R)$. Los parámetros para las funciones de estas dos zonas se muestran en la Tabla XI.

Una vez construidas las tres zonas para cada curva de potencial se procede a una interpolación mediante esplines cúbicos que permite obtener una curva suave y una

buena conexión entre las tres zonas. Se procede al chequeo de estos potenciales híbridos resolviendo numéricamente la ecuación radial de Schrödinger (89). La desviación típica entre los valores experimentales y los autovalores obtenidos en los estados X y B es de 0.2 y 0.5 cm^{-1} respectivamente. Estos resultados han sido publicados en sendos artículos, para la zona RKR⁷ y las zonas analíticas⁸.

v	$G(v)$	$R_{\min}(\text{\AA})$	$R_{\max}(\text{\AA})$	v	$G(v)$	$R_{\min}(\text{\AA})$	$R_{\max}(\text{\AA})$
-0.5	0.00	3.07857		31	4214.50	2.29851	4.84043
0	79.37	2.94845	3.22052	32	4317.82	2.29078	4.89342
1	237.02	2.85984	3.33288	33	4418.83	2.28335	4.94773
2	393.23	2.80185	3.41492	34	4517.50	2.27620	5.00348
3	547.96	2.75646	3.48471	35	4613.76	2.26932	5.06085
4	701.22	2.71842	3.54748	36	4707.54	2.26272	5.11998
5	852.99	2.68534	3.60564	37	4798.79	2.25637	5.18108
6	1003.26	2.65597	3.66051	38	4887.14	2.25029	5.24435
7	1152.01	2.62928	3.71295	39	4973.41	2.24446	5.31005
8	1299.23	2.60492	3.76351	40	5056.63	2.23888	5.37843
9	1444.90	2.58243	3.81261	41	5137.02	2.23355	5.44983
10	1589.01	2.56150	3.86055	42	5214.51	2.22846	5.52459
11	1731.54	2.54193	3.90759	43	5289.00	2.22362	5.60314
12	1872.47	2.52354	3.95390	44	5360.41	2.21902	5.68598
13	2011.79	2.50619	3.99965	45	5428.64	2.21466	5.77369
14	2149.47	2.48977	4.04499	46	5493.61	2.21018	5.86671
15	2285.50	2.47418	4.09003	47	5555.19	2.20619	5.96632
16	2419.85	2.45935	4.13486	48	5613.29	2.20242	6.07333
17	2552.50	2.44520	4.17960	49	5667.80	2.19887	6.18903
18	2683.42	2.43170	4.22433	50	5718.63	2.19555	6.31500
19	2812.59	2.41878	4.26912	51	5765.65	2.19245	6.45325
20	2939.98	2.40641	4.31407	52	5808.76	2.18958	6.60638
21	3065.57	2.39455	4.35929	53	5847.86	2.18695	6.77779
22	3189.32	2.38317	4.40471	54	5882.85	2.18457	6.97201
23	3311.19	2.37223	4.45056	55	5913.67	2.18243	7.19524
24	3431.17	2.36172	4.49685	56	5940.29	2.18055	7.45615
25	3549.21	2.35162	4.54368	57	5962.69	2.17893	7.76729
26	3665.27	2.34190	4.59111	58	5980.96	2.17759	8.14746
27	3779.31	2.33255	4.63923	59	5995.25	2.17661	8.62586
28	3891.31	2.32355	4.68813	60	6005.85	2.17625	9.24919
29	4001.20	2.31488	4.73789	61	6013.20	2.17746	10.09055
30	4108.95	2.30654	4.78862	62	6017.97	2.18371	11.23417

Tabla IX. Potencial RKR para el estado $X\Sigma_g^+$ de Na_2

v	$G(v)$	$R_{\min}(\text{\AA})$	$R_{\max}(\text{\AA})$	v	$G(v)$	$R_{\min}(\text{\AA})$	$R_{\max}(\text{\AA})$
-0.5	0.00	3.41319		17	1923.49	2.72536	4.76237
0	62.04	3.26684	3.57465	18	2015.61	2.71199	4.82586
1	184.98	3.16850	3.70441	19	2105.42	2.69939	4.89091
2	306.38	3.10468	3.80018	20	2192.80	2.68752	4.95783
3	426.23	3.05500	3.88235	21	2277.67	2.67633	5.02697
4	544.53	3.01358	3.95686	22	2359.89	2.66579	5.09876
5	661.23	2.97773	4.02645	23	2439.34	2.65585	5.17366
6	776.31	2.94598	4.09266	24	2515.85	2.64645	5.25227
7	889.74	2.91740	4.15650	25	2589.27	2.63755	5.33530
8	1001.48	2.89137	4.21864	26	2659.39	2.62908	5.42365
9	1111.49	2.86745	4.27960	27	2725.99	2.62103	5.51849
10	1219.73	2.84533	4.33977	28	2788.84	2.61340	5.62134
11	1326.14	2.82475	4.39948	29	2847.67	2.60626	5.73428
12	1430.69	2.80552	4.45901	30	2902.08	2.59813	5.86080
13	1533.32	2.78749	4.51861	31	2951.26	2.59057	6.00974
14	1633.97	2.77054	4.57851	32	2994.44	2.58544	6.19499
15	1732.60	2.75458	4.63894	33	3030.50	2.58679	6.44524
16	1829.12	2.73954	4.70015				

Tabla X. Potencial RKR para el estado $B^1\Pi_u$ de Na_2

Coefficientes	$X\Sigma_g^+$	$B^1\Pi_u$
Zona interior		
$A (\text{cm}^{-1})$	$3.5902 \cdot 10^6$	$7.99127 \cdot 10^6$
$\alpha (\text{\AA}^{-1})$	2.93381	3.04664
Largo Rango		
$C_0 (\text{cm}^{-1})$	6023.99	2668.95
$C_3 (\text{cm}^{-1} \text{\AA}^{-5})$		$2.08268 \cdot 10^5$
$C_6 (\text{cm}^{-1} \text{\AA}^{-6})$	$-6.07674 \cdot 10^6$	$1.3219 \cdot 10^6$
$C_8 (\text{cm}^{-1} \text{\AA}^{-8})$	$1.64368 \cdot 10^8$	$2.00283 \cdot 10^9$
$C_{10} (\text{cm}^{-1} \text{\AA}^{-10})$	$-4.92136 \cdot 10^{10}$	$2.88312 \cdot 10^{10}$
$C_{12} (\text{cm}^{-1} \text{\AA}^{-12})$	$8.67359 \cdot 10^{11}$	-

Tabla XI. Coeficientes y parámetros para las zonas de corto y largo rango en Na_2

1.2 Potenciales para los estados $X0_g^+$ y $B0_u^+$ de la molécula de Te_2

Para la construcción de la curva de potencial del estado $X0_g^+$ se utilizó en la zona RKR el set de constantes moleculares dadas por Vergés⁹ para el $^{130-130}Te_2$; que constituyen el conjunto más amplio dado para este estado hasta la fecha. Estas constantes fueron obtenidas en un análisis de fluorescencia con espectrometría por transformada de Fourier de alta resolución, y el amplio rango de datos en la zona del infrarrojo cercano, hasta valores muy altos de ν'' , permite construir un potencial válido en el rango de $\nu''=0-79$. El valor de D_e^* utilizado para la extensión del potencial a la zona de Largo Rango, es de 21340 cm^{-1} , lo que se muestra en concordancia con los datos experimentales publicados en la bibliografía¹⁰ obtenidos por diversas técnicas experimentales (termoquímica, efusión y fotoionización). Los parámetros para las funciones tanto de la zona interior como la de Largo Rango, calculados según se explico en el Cap.II (ver secc. 2.1) se muestran en la Tabla .XVI. En la Tabla XIV se muestran los datos correspondientes a la zona RKR del potencial, incluyendo el valor calculado para $\nu=-0.5$, que nos da el radio de equilibrio. En este caso no se tiene en cuenta la corrección de Kaiser (ver Cap.II, secc3.1), ya que el valor para moléculas tan pesadas es muy pequeño ($Y_{00}^* = -0.002$; $Y_{00}' = 0.004$) y no afecta prácticamente a los puntos de retorno). Los autovalores obtenidos en el chequeo del potencial resolviendo la ecuación de Schrödinger coinciden con los datos experimentales con un error menor de 0.02 cm^{-1} .

1.2.1 Cálculo de constantes para el estado $B0_u^+$ de la molécula de Te_2

En el caso del estado $B0_u^+$ existen muy pocas constantes dadas en la bibliografía. Jha y Rao^{11,12} dan en 1969 unas constantes vibracionales aproximadas, basadas en un estudio de emisión ampliamente superado en 1972 por Barrow y du Parc¹⁰ con estudio de absorción en el que proporcionan términos vibracionales en un rango de $\nu'=5-27$ para los isótopos $^{130-130}Te_2$ y $^{128-130}Te_2$ y algunos valores de B_v . Estas constantes reproducen bien los valores de $G(\nu)$, sin embargo presentan problemas para reproducir los valores de número de onda de las transiciones de fluorescencia, especialmente para valores de J altos. Ambos autores coinciden en encontrar perturbaciones homogéneas en este estado para $\nu'>19$, con un rápido descenso en los valores de $\Delta G(\nu)$, que hacen pensar en que el

último valor de ν' medido esta ya bastante próximo a la disociación. Por otra parte, A. Pardo y J.M.L.Poyato¹³ presentan en 1985 un nuevo set de constantes con un ajuste simultáneo para los estados B y X de múltiples isótopos que, si bien reproducen bien las líneas de transición incluso para valores de J altos, presentan algunas desviaciones al reproducir los términos de energía, probablemente como consecuencia del propio ajuste simultáneo.

Se pensó por lo tanto en ampliar el set de constantes para el estado superior utilizando todos los datos disponibles en la bibliografía y los de todas las transiciones asignadas en este trabajo con el objetivo de conseguir reproducir, tanto los términos vibracionales y rotacionales del estado superior como las líneas de transiciones de fluorescencia. Para ello se utilizó un método de ajuste a mínimos cuadrados de términos de energía de dicho estado utilizando todos los datos existentes en la bibliografía. En el caso de los datos de las progresiones, tanto las asignadas en este trabajo, como las dadas por Vergés y por Pardo, se redujeron a términos de energía utilizando para ello las constantes del estado $X0_g^+$ de Vergés. Con el fin de integrar toda la información disponible, se utilizaron números cuánticos reducidos que nos permitían introducir información de todas las especies isotópicas, construyéndose matrices del tipo:

$$(129) \quad \begin{bmatrix} T_1(\nu, J) \\ \dots \\ T_n(\nu, J) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{(\nu_1 + 1/2)^i (J_1(J_1 + 1))^j}{\rho_1^{i+2j}} \\ \dots & \dots \\ 1 & \frac{(\nu_n + 1/2)^i (J_n(J_n + 1))^j}{\rho_n^{i+2j}} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} T_e \\ T_{ij} \end{bmatrix}$$

Las constantes obtenidas en el ajuste se presentan en la tabla XII, junto con sus respectivos errores estimados y la comparación con las constantes existentes en la bibliografía. El motivo de presentar los valores de las constantes con todas sus cifras significativas es el asegurar la reproducibilidad de las líneas de los espectros.

En la tabla XIII se presenta la comparación de algunos de los datos experimentales utilizados en el ajuste con los correspondientes datos calculados con nuestras constantes, tanto para el isótopo 130-130 como para el 128-128. Como se puede observar la concordancia es bastante buena en todo el rango hasta $\nu'=19$ y para valores de hasta $J' \approx 200$. Como se ha mencionado, todos los autores dan cuenta de una

notable perturbación en el estado $B0_u^+$ a partir de $v' = 19$, así como una pequeña perturbación en $v' = 10$ para J' en torno a 89. Estas perturbaciones parecen debidas⁹ a la existencia de un estado $A1_u$ con un origen cercano al del estado B.

Constante	Valor	Error est.	Barrow ¹⁰	Jha y Rao ¹²	Pardo et al. ¹³
Te	22207.9	0.16	22207.4	22187.5	22207.5
$Y_{10}(\omega_e)$	161.731037746354	0.01	162.3	167.6	162.4
$Y_{20}(-\omega_e\chi_e)$	-0.3447408056953303	$1.8 \cdot 10^{-2}$	-0.45	-0.88	-0.43
$Y_{30}(\omega_e y_e)$	$-1.763592238731969 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$-1.109 \cdot 10^{-2}$		$-1.34 \cdot 10^{-2}$
$Y_{40}(\omega_e z_e)$	$1.189847962422118 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$			
$Y_{01}(B_e)$	$3.251928022457635 \cdot 10^{-2}$	$8.5 \cdot 10^{-6}$	$3.254 \cdot 10^{-2}$	$3.35 \cdot 10^{-2}$	$3.275 \cdot 10^{-2}$
$Y_{11}(-\alpha_e)$	$-0.912622218342058 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-6}$	$-1.25 \cdot 10^{-4}$	$-2.0 \cdot 10^{-4}$	$-1.24 \cdot 10^{-4}$
$Y_{21}(\gamma_{e1})$	$4.162694586753392 \cdot 10^{-6}$	$4.0 \cdot 10^{-7}$			$-3.76 \cdot 10^{-7}$
$Y_{31}(\gamma_{e2})$	$1.042359077833912 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{-8}$			
$Y_{02}(-D_e)$	$-3.547583424983372 \cdot 10^{-9}$	$9.7 \cdot 10^{-11}$		$\approx 10^{-8}$	$-1.77 \cdot 10^{-8}$
$Y_{12}(-\beta_{e1})$	$-4.053728863374001 \cdot 10^{-10}$	$3.7 \cdot 10^{-11}$			
$Y_{22}(-\beta_{e2})$	$3.592986688522795 \cdot 10^{-11}$	$2.8 \cdot 10^{-11}$			

Tabla XII. Constantes moleculares para el estado $B0_u^+$ del $^{130-130}\text{Te}_2$

Tabla XIII

v	$G(v)$	$R_{\min}(\text{\AA})$	$R_{\max}(\text{\AA})$	v	$G(v)$	$R_{\min}(\text{\AA})$	$R_{\max}(\text{\AA})$
-0.5	0.000	2.55773		40	9126.118	2.24443	3.13878
0	123.401	2.51335	2.60510	41	9328.295	2.24165	3.14907
1	369.428	2.48260	2.64180	42	9529.296	2.23892	3.15935
2	614.407	2.46224	2.66813	43	9729.116	2.23625	3.16963
3	858.340	2.44616	2.69021	44	9927.747	2.23363	3.17992
4	1101.222	2.43259	2.70981	45	10125.185	2.23106	3.19022
5	1343.054	2.42072	2.72775	46	10321.423	2.22855	3.20053
6	1583.834	2.41009	2.74448	47	10516.453	2.22608	3.21086
7	1823.559	2.40042	2.76027	48	10710.271	2.22365	3.22120
8	2062.228	2.39153	2.77532	49	10902.868	2.22127	3.23156
9	2299.838	2.38327	2.78976	50	11094.238	2.21894	3.24195
10	2536.388	2.37556	2.80370	51	11284.372	2.21665	3.25237
11	2771.876	2.36830	2.81721	52	11473.265	2.21440	3.26281
12	3006.299	2.36145	2.83034	53	11660.907	2.21219	3.27329
13	3239.654	2.35495	2.84316	54	11847.290	2.21002	3.28381
14	3471.940	2.34877	2.85570	55	12032.407	2.20789	3.29436
15	3703.155	2.34286	2.86798	56	12216.248	2.20579	3.30495
16	3933.294	2.33721	2.88005	57	12398.805	2.20373	3.31559
17	4162.357	2.33180	2.89192	58	12580.069	2.20171	3.32628
18	4390.339	2.32659	2.90362	59	12760.030	2.19972	3.33702
19	4617.240	2.32158	2.91516	60	12938.678	2.19777	3.34781
20	4843.054	2.31674	2.92655	61	13116.004	2.19585	3.35867
21	5067.780	2.31207	2.93782	62	13291.996	2.19396	3.36958
22	5291.415	2.30756	2.94897	63	13466.646	2.19210	3.38056
23	5513.956	2.30318	2.96002	64	13639.940	2.19028	3.39160
24	5735.398	2.29895	2.97097	65	13811.869	2.18848	3.40272
25	5955.739	2.29483	2.98183	66	13982.420	2.18671	3.41391
26	6174.976	2.29084	2.99261	67	14151.582	2.18498	3.42518
27	6393.104	2.28696	3.00333	68	14319.342	2.18326	3.43654
28	6610.121	2.28318	3.01398	69	14485.688	2.18158	3.44798
29	6826.022	2.27950	3.02457	70	14650.606	2.17993	3.45952
30	7040.803	2.27592	3.03512	71	14814.084	2.17830	3.47114
31	7254.462	2.27243	3.04561	72	14976.106	2.17669	3.48287
32	7466.993	2.26902	3.05607	73	15136.660	2.17511	3.49471
33	7678.392	2.26570	3.06649	74	15295.730	2.17355	3.50665
34	7888.655	2.26245	3.07688	75	15453.302	2.17202	3.51871
35	8097.778	2.25928	3.08724	76	15609.359	2.17051	3.53089
36	8305.756	2.25618	3.09758	77	15763.887	2.16902	3.54319
37	8512.584	2.25314	3.10790	78	15916.869	2.16755	3.55563
38	8718.257	2.25018	3.11820	79	16068.288	2.16611	3.56820
39	8922.770	2.24727	3.12850				

Tabla XIV. Potencial RKR para el estado $X0_g^+$ de $^{130-130}\text{Te}_2$

En la Tabla XV se presenta la parte RKR para la curva de potencial del estado $B0_u^+$ de $^{130-130}\text{Te}_2$, con una comparación de los valores calculados y los datos experimentales.

Para el resto de los isótopos, es evidente que la curva de potencial electrónica no debe variar, aunque si lo harán los términos de energía, por lo que al construir el potencial RKR encontraríamos valores diferentes. Sin embargo, la curva de potencial $U_0(R)$ resultante, una vez conectadas las zonas interior y de Largo Rango con una interpolación suave, debe ser la misma. En la tabla XV se muestran también los autovalores resultantes de resolver la ecuación de Schrödinger radial para la molécula de $^{128-128}\text{Te}_2$ utilizando la masa reducida en la ec (89) comparados con los correspondientes valores experimentales. Los valores de los puntos de retorno listados en la tabla sólo corresponden al isótopo $^{130-130}\text{Te}_2$.

V	$^{130-130}\text{Te}_2$				$^{128-128}\text{Te}_2$	
	$G(v)_{\text{calc.}}$	$R_{\text{min}}(\text{\AA})$	$R_{\text{max}}(\text{\AA})$	$G(v)_{\text{exp}}^{10}$	Autoval.	$G(v)_{\text{exp}}^{10}$
-0.5	0.000	2.82504				
0	80.781	2.77027	2.88368	-	81.409	-
1	241.766	2.73254	2.92937	-	243.643	-
2	401.906	2.70779	2.96247	-	405.017	-
3	561.101	2.68844	2.99053	-	565.429	-
4	719.254	2.67228	3.01576	-	724.781	-
5	876.271	2.65829	3.03915	876.61	882.975	883.20
6	1032.059	2.64589	3.06127	1032.47	1039.918	1040.29
7	1186.531	2.63472	3.08245	1187.05	1195.519	1195.90
8	1339.600	2.62453	3.10293	1339.74	1349.690	1349.80
9	1491.184	2.61513	3.12287	1491.15	1502.347	1052.27
10	1641.202	2.60639	3.14240	1641.06	1653.408	1653.19
11	1789.578	2.59820	3.16161	1789.39	1802.795	1802.61
12	1936.236	2.59046	3.18056	1936.02	1950.430	1950.20
13	2081.105	2.58310	3.19932	2080.87	2096.242	2096.00
14	2224.116	2.57606	3.21793	2224.17	2240.160	-
15	2365.205	2.56927	3.23643	2365.44	2382.117	-
16	2504.306	2.56268	3.25485	2504.73	2522.049	2522.46
17	2641.362	2.55625	3.27321	2641.92	2659.895	2660.48
18	2776.314	2.54994	3.29153	2776.95	2795.596	2796.20
19	2909.107	2.54371	3.30983	2909.5	2929.098	2929.50
20	3039.691	2.53752	3.32814	3039.62	3060.348	3060.20

Tabla XV. Potencial RKR para el estado $B0_u^+$ de $^{130-130}\text{Te}_2$ y autovalores para $^{128-128}\text{Te}_2$

Los parámetros para las funciones de la zona interior y de Largo Rango se muestran junto a los del estado $X0_g^+$ en la Tabla XVI

Coeficientes	$X0_g^+$	$B0_u^+$
Zona interior		
A (cm^{-1})	$2.55939 \cdot 10^{10}$	$2.64116 \cdot 10^{12}$
α (\AA^{-1})	6.5991096	8.1088339
Largo Rango		
C_0 (cm^{-1})	21340.5	3889.5
C^5 ($\text{cm}^{-1} \text{\AA}^{-5}$)	-	$-2.38964 \cdot 10^6$
C_6 ($\text{cm}^{-1} \text{\AA}^{-6}$)	$-2.91633 \cdot 10^6$	-
C_7 ($\text{cm}^{-1} \text{\AA}^{-7}$)	-	$2.0478085 \cdot 10^8$
C_8 ($\text{cm}^{-1} \text{\AA}^{-8}$)	$3.282103 \cdot 10^8$	-
C_9 ($\text{cm}^{-1} \text{\AA}^{-9}$)	-	$-3.34749 \cdot 10^9$
C_{10} ($\text{cm}^{-1} \text{\AA}^{-10}$)	$-1.043415 \cdot 10^{10}$	-
C_{11} ($\text{cm}^{-1} \text{\AA}^{-11}$)	-	$1.472306 \cdot 10^{11}$
C_{12} ($\text{cm}^{-1} \text{\AA}^{-12}$)	$6.320297 \cdot 10^{10}$	-

Tabla XVI. Zonas de corto y largo rango para los potenciales del $^{130-130}\text{Te}_2$

Para construir la zona de Largo Rango, es necesario determinar la energía de disociación. Aunque no hay ninguna observación experimental más allá de $\nu'=27$ en absorción, la rápida disminución en los valores experimentales de $G(\nu)$ a partir del 19 parece indicar¹¹, por extrapolación, un límite de disociación en $\nu' \approx 32-33$ (ver Figura 20) de $D_0'' = 3950 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ según Jha y Rao y de $D_0'' = 4247 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$ según Barrow

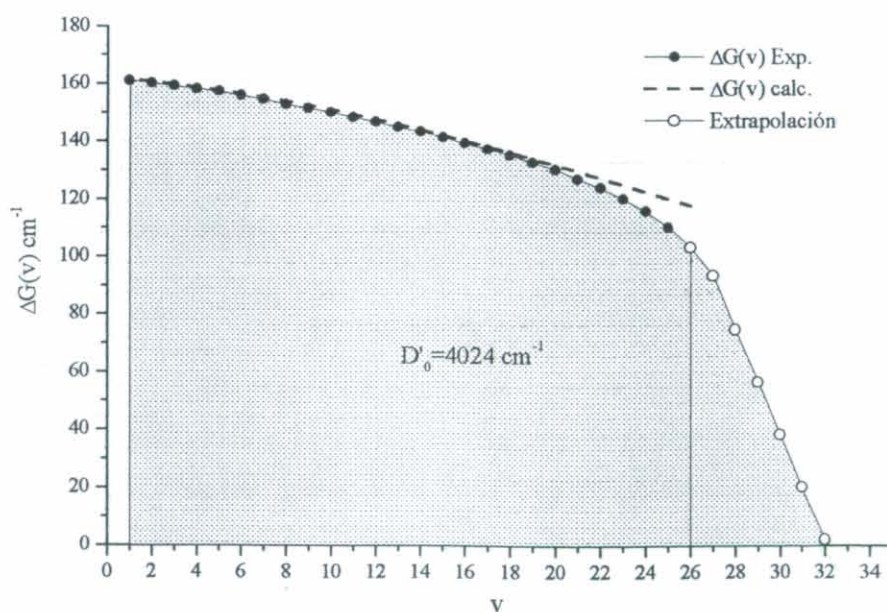


Figura 20

lo que nos daría un $D_e \approx 4100 \text{ cm}^{-1}$. Todos los autores coinciden en correlacionar la disociación de este estado con los estados atómicos $\text{Te}(^3\text{P}_2) + \text{Te}(^3\text{P}_{1,0})$ con una separación de $^{14} \tilde{\nu}_{at} = 4750 \text{ cm}^{-1}$, lo que según la ecuación (102) nos da una energía de disociación de $D'_e = 3882 \text{ cm}^{-1}$. Parece existir por tanto una pequeña barrera en el potencial, a semejanza de otros elementos pesados de este grupo, como el Se_2 , si bien hasta el momento no se ha observado ningún estado predisociativo experimentalmente. En la función utilizada para la zona de disociación en nuestro potencial, la barrera obtenida es considerablemente superior (800 cm^{-1}) si bien, al no estudiar transiciones desde estados vibracionales tan altos, esto no afecta a nuestros cálculos.

En la tabla XVII se presenta los factores de Frank-Condon calculados para el sistema $X0_g^+ - B0_u^+$ del $^{130-130}\text{Te}_2$. En la figura 21 se muestra una representación de estos factores en curvas de nivel, en la que se aprecian perfectamente las parábolas de Condon con los máximos de emisión, así como la gran desviación del máximo de la banda 0-0 debido a la enorme diferencia entre el radio de equilibrio de el estado excitado y el estado fundamental.

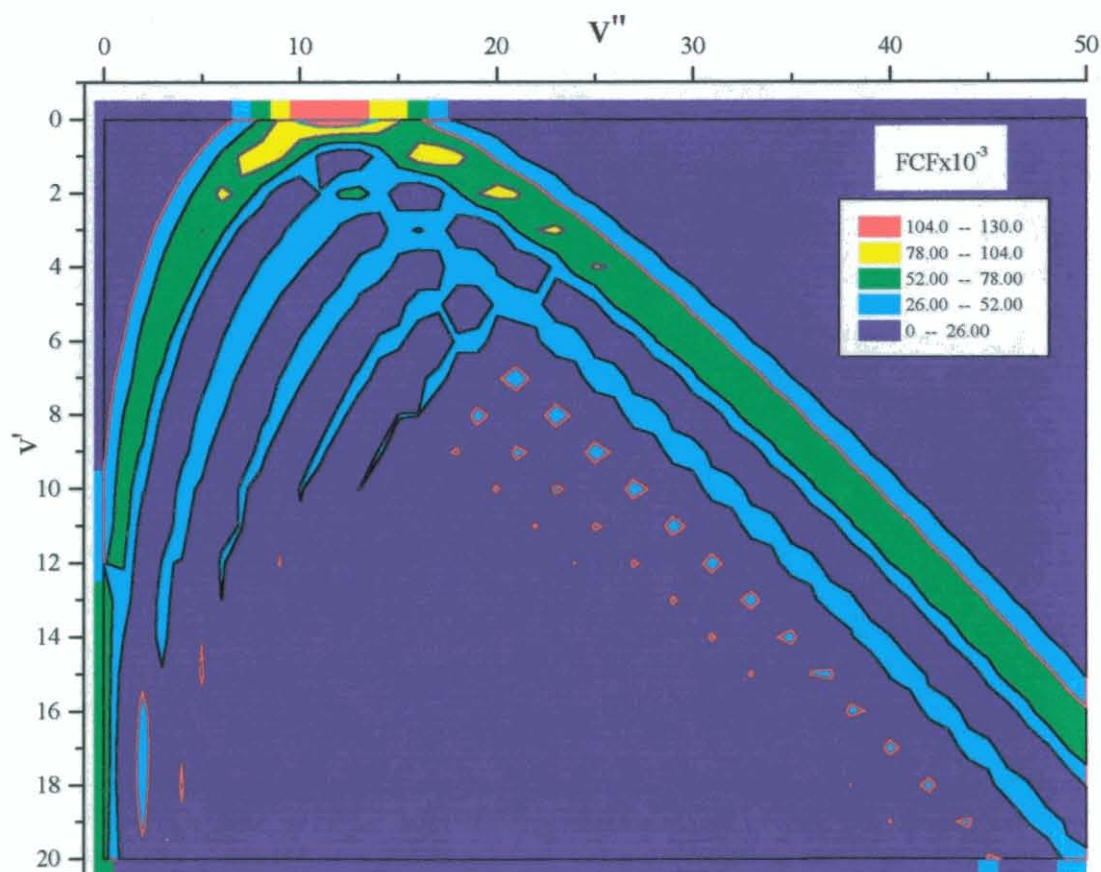


Figura 21. Representación de los FCF para la transición B-X del $^{130-130}\text{Te}_2$

v''/v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
0	0	0	0,1	0,3	0,9	2,2	4,7	8,8	14,7	22,4	31,6	41,6	51,6	60,8	68,4	73,7	76,4	76,3	73,4	68,2	61,2
1	0	0,2	0,9	2,9	7,5	15,4	26,8	40,3	53,4	63	66,8	63,7	54,3	40,8	26	12,9	3,8	0,1	1,8	7,9	16,6
2	0,1	1,1	4,7	13,2	27,6	45,4	61,1	68,4	63,8	48,6	28,6	10,9	1,1	1,3	9,5	21,4	31,9	37,4	36,4	29,7	19,9
3	0,7	4,7	16,2	36,2	58,4	71	65,6	44,3	18,7	2,3	1,6	13,3	28	36,4	34,5	24,1	11,2	2	0,3	5,8	15,3
4	2,4	14	38,4	65,3	74,7	57,1	25,1	2,7	3,2	20,1	35,8	37,1	24,6	8,6	0,3	3,5	14,2	24,6	28,2	23,4	13,7
5	7	32,1	66,3	78,3	52,8	14,6	0,1	15,9	36,7	38,3	20,9	3,5	1,2	12,8	25,6	28,4	19,9	7,5	0,3	2,5	11,3
6	16,6	57,7	83,5	57,8	12,3	2	26,8	42,7	28,2	5,3	1,5	16,7	29,8	26,3	11,6	0,8	2,8	13,6	22,5	22,2	13,7
7	33	82,7	74	18,7	2	31,9	43,6	18,7	0,1	12	30,4	27,9	10	0	7,6	20,9	24,4	15,3	3,6	0,2	6,8
8	56,1	94,3	40,3	0	30,5	45,6	14,8	0,8	22,3	33,7	16,5	0,4	7,6	23,4	24,7	11,2	0,5	3,9	15,2	21,1	15,9
9	83	83,5	7,4	19,7	49,9	17,4	1,6	28	32,3	7,6	2	20,3	27,4	12,7	0,3	6,4	19,5	21,3	10,5	0,8	2,5
10	108,1	53,3	2,2	49,5	29,1	0,4	29,2	32,1	3,8	7,3	28,1	21,8	2,5	4,3	20	22,4	8,9	0	6,4	17,3	18,3
11	125,1	19,4	26,9	50,1	1,7	24,3	35,9	3,6	10,8	31,3	15,1	0	14,3	25,4	12,7	0,2	7,2	19,6	17,8	5,5	0,1
12	129,8	0,8	56,4	21,2	10,6	42,2	7,6	10	33,1	11,8	1,6	22,1	22,8	3,6	3,4	18,9	19,9	5,8	0,4	10,1	18,4
13	121,3	7,5	62,2	0,3	40	20,7	4,6	34,6	12,9	2,9	26,2	18,6	0,2	11,6	23,5	11	0	9,4	19,7	13,2	1,6
14	102,8	34,9	40	13,2	43,5	0,1	32	19,8	1,8	28	16,8	0,2	18,4	22	3,4	4	19	16,7	2,6	2,3	14
15	79,2	68,1	10,8	43,4	16,6	17,3	33,1	0	26,9	19,2	0,5	22,1	19,3	0,4	11,2	22	8,2	0,4	12,4	18,5	7,8
16	55,7	91,4	0,2	55,5	0	41,7	6,2	19,6	26,4	0	23,1	18,8	0	16,8	20,5	2,3	5,6	19,5	12,6	0,4	6,1
17	35,9	97,3	17	37,1	17,6	32	4,6	35,5	1,8	20,3	21,8	0	19,8	18,5	0,2	12,2	20,4	5	2	15,4	15,4
18	21,3	86,9	49,3	9,3	45,7	5,2	31,6	14,1	11,4	28,4	0,3	20,1	18,7	0	16,9	18,2	0,9	8,3	19,2	7,8	0,2
19	11,6	67,3	77,5	0,6	48,8	4,4	38	0,5	33,5	4,4	16,4	22,2	0	19,2	16,6	0	14,2	17,9	2	5,1	17,2
20	5,8	46	88,7	19,9	24,7	31,7	13,4	22,8	19,2	7,2	28,4	0,6	19	17,4	0,2	18	15,2	0	11,8	17,4	3,3
21	2,7	28,1	81,6	52,6	2,2	49,2	0,4	38,5	0	31	5,8	14,7	21,4	0	19,7	13,8	0,4	16,6	14,2	0,2	9,4
22	1,2	15,5	63,3	77,7	6	34,9	21,2	19,2	17,1	21,5	5,5	27,6	0,5	19,3	15	0,8	19,4	11,3	0,5	15,2	13,7
23	0,5	7,7	42,6	83,8	34	8,2	45,5	0,1	37,2	0,4	29,3	5,9	14,8	19,6	0,4	20,8	10,2	1,9	18,6	9,5	0,5
24	0,2	3,5	25,3	72,6	65,1	1,1	40	15	22,2	14,3	21,9	5,3	26,5	0,2	20,5	11,8	2,5	20,4	6,8	2,9	17,5
25	0,1	1,5	13,5	53	80,7	22,5	13,6	41,7	0,8	35,9	0,6	28,7	5	16,2	16,9	1,5	21,7	6,2	5	19	4,7
26		0,6	6,4	33,4	76,5	55	0	41,9	11,9	23,1	13,6	20,9	6,2	25	0	22	8	5,4	20	2,8	7
27		0,2	2,8	18,6	59,3	76,4	16	16,8	39,2	1,1	35	0,4	28,7	3,3	18,5	13,4	3,7	21,6	2,5	9,3	17,2
28		0,1	1,1	9,2	39,1	77,4	48,2	0,1	42,1	10,9	22,5	14,4	18,7	8,2	22,6	0,7	23	4,2	9,6	17,7	0,3
29			0,4	4,1	22,4	62,8	72,8	12,9	18,1	38,1	0,9	34,7	0,1	29	1,5	21,2	9,2	7,3	19,8	0,3	14
30			0,1	1,6	11,4	42,7	77,1	44,5	0,3	41,5	11,5	20,6	16,4	15,7	11,3	19,3	2,6	22,9	1,1	14,3	13,4
31				0,6	5,1	25	64,3	70,4	11,8	17,7	38,3	0,4	34,4	0,1	29	0,2	23,6	4,9	12	16	0,4
32				0,2	2,1	12,8	44,4	76,4	43,1	0,2	40,3	13,3	17,7	19,5	11,8	15,2	14,9	6,1	20,8	0	18,2
33				0,1	0,8	5,9	26,3	64,4	69,3	12,3	16	39,2	0	33,6	1	28	0,2	24,8	1,5	16,8	10,7
34					0,3	2,4	13,6	44,7	75,5	43,7	0	38,3	16,2	14	23,2	7,6	19,6	9,8	11	16,8	1,5
35					0,1	0,9	6,2	26,5	63,6	69,3	14	13,4	40,5	0,2	32	3,2	25,5	2	24,1	0	20,5
36						0,3	2,5	13,7	44	74,6	45,7	0	35,5	20,1	9,8	27	3,7	23,8	4,9	16,5	11,2
37						0,1	0,9	6,2	25,9	62	69,9	16,8	10,2	41,6	1,4	29	6,9	21,4	5,8	21,1	1,2
38							0,3	2,5	13,2	42,4	73,4	48,7	0,6	31,8	24,8	5,7	30,3	0,9	26,6	1,3	21,1
39							0,1	0,9	6	24,6	59,8	70,9	20,7	6,8	42	4	24,7	12	15,9	11,2	16
40								0,3	2,4	12,4	40,1	71,9	52,5	2	27,1	29,8	2,2	32,1	0	27,3	0
41								0,1	0,9	5,5	22,9	57	71,8	25,7	3,6	41,1	8,2	19,1	18,1	9,8	17,4
42									0,3	2,2	11,4	37,4	69,9	56,7	4,5	21,7	34,4	0,2	31,9	1,6	25,2
43								0,1	0,8	5	20,9	53,7	72,4	31,5	1,2	38,7	13,9	12,9	24	4,3	
44									0,3	1,9	10,2	34,2	67,4	60,9	8,4	15,9	38,2	0,3	29,3	5,8	
45									0,1	0,7	4,4	18,7	49,9	72,5	38	0	34,6	20,4	7	28,7	
46										0,2	1,7	8,9	30,8	64,2	64,7	13,7	10,1	40,2	2,8	24,5	
47										0,1	0,6	3,7	16,4	45,8	71,8	44,8	0,5	29,1	27,2	2,4	
48											0,2	1,4	7,6	27,4	60,4	67,8	20,3	5,2	40,2	7,6	
49											0,1	0,5	3,1	14,1	41,4	70,1	51,5	3	22,4	33,2	
50												0,1	1,1	6,4	23,9	56,1	70	27,9	1,6	37,7	

Tabla XVII. FCF $\times 10^3$ para el sistema B-X del Te_2

2. Función momento de transición

2.1 Función $D(R)$ para el sistema B-X del Na_2

Como se mencionó en el Capítulo anterior (sección 2.2), existen estudios en la bibliografía, tanto teóricos como experimentales, para la variación del momento de transición electrónico con la distancia internuclear para el sistema B-X de la molécula de Na_2 . Los estudios experimentales, se encuadran dentro de la aproximación r-centroide y obtienen resultados concordantes tanto mediante medida de vidas medias¹⁵ como a partir de medida de intensidades¹⁶. Posteriormente Stevens¹⁷ y colaboradores publicaron un estudio teórico mediante el método MCSCF extendiendo además el rango de distancias internucleares. Sus resultados (ver figura 22) están en muy buen acuerdo con los resultados experimentales para el intervalo de distancias experimentales $R=2.6 - 5.0 \text{ \AA}$.

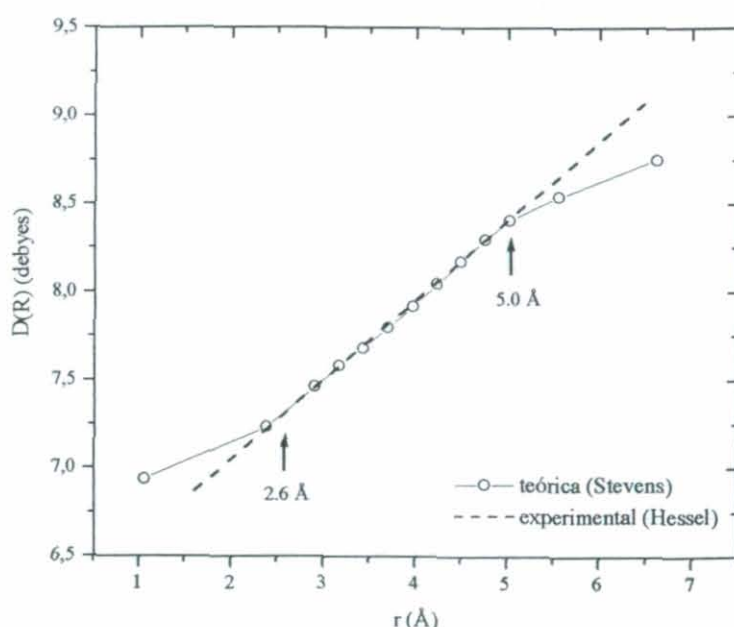


Figura 22. Comparación $D(R)$ teórico-experimental (Ref.17)

Para nuestros cálculos teóricos se utilizaron los valores dados por Stevens interpolando puntos mediante el método de esplines cúbicos para obtener una función continua en todo el intervalo.

2.2 Función D(R) para el sistema B-X del Te₂

A diferencia del caso del Na₂, existen muy pocos estudios sobre la función momento de transición electrónico en el Te₂, todos ellos experimentales. En 1990, Martínez¹⁸ y colaboradores dan un valor constante para el sistema B-X de $\bar{S}_e^{B-X} = 5.48 \pm 0.42 D^2$ para el rango de $\nu'=0-6$, basada en la medida de vidas medias en esta zona de 80 ± 6 ns, señalando que, para dicho rango, no parece haber una dependencia significativa de la vida media con el nivel vibracional ni rotacional. Por otro lado Harya¹⁹ y colaboradores publican en 1987 una función momento electrónico de transición basada en medidas de intensidades:

$$(130) \quad S_e^{B-X} (R_{\nu'\nu''}^{J'J''}) = k [1.160 - 0.023 R_{\nu'\nu''}^{J'J''}]^2 (ea_0)^2$$

válido en el rango de 4999 - 5.8256 a₀, es decir, entre 2.645 y 3.083 Å. Para obtener la constante utilizan un dato de vida media experimental de 57 ns dando una constante de $k=0.87$. Sin embargo los mismos autores²⁰ proporcionan cinco años más tarde una constante de 1.157 para la misma función, que resulta ser la inversa de la constante dada anteriormente, probablemente debido a algún error de redacción. En cualquier caso, si bien la función tiene una pendiente muy suave y parece comportarse cualitativamente bien (tiene una ligera pendiente negativa que a distancia $R \rightarrow \infty$ tiende a anularse, de acuerdo con la correlación entre los dos estados electrónicos y los estados atómicos en los que disocian, procedentes de la misma configuración 5s²5p⁴, cuya transición está prohibida por las reglas de selección atómicas), el valor para la función dad por estos autores oscila entre 1.26 y 1.22 (ea₀)², o bien 8.13 y 7.88 D², que difiere considerablemente del valor medio dado por Martínez y lleva a un valor de vidas medias calculadas para el rango $\nu'=0-6$ en torno a los 55 ± 5 ns., lo que no es sorprendente dado el valor de vida media para el que ha sido ajustada. En la tabla XVIII se muestra un resumen de los datos de vidas medias hallados en la bibliografía ; se observan entre ellos ciertas discrepancias, especialmente para el nivel vibracional más bajo, cuyo valor oscila según los autores, entre 65 y 90 ns. Se pensó por tanto en llevar a cabo nuevas medias en nuestro laboratorio con el fin de mejorar la función momento electrónico de transición y aproximar los datos medidos y calculados de vidas medias.

$\lambda_{\text{excitación}} (\text{\AA})$	ν'	J'	$\tau_{\text{exp}} (\text{ns.})$	Referencia
4563	0	-	90 ± 5	Thorpe ²¹
4309	8	-	67.6 ± 1.1	Thorpe ²¹
4235	9	-	55.2 ± 0.7	Thorpe ²¹
4880	0	179	75 ± 4	Ferber ²²
4880	1	243	59 ± 5	Ferber ²²
4880	3	251	54 ± 5	Ferber ²²
4965	0	107	64 ± 5	Harya ¹⁹
4680-4720	0-5	-	80 ± 6	Martínez ¹⁸

Tabla XVIII. Vidas medias para el estado B del $^{130-130}\text{Te}_2$ halladas en la bibliografía

2.2.1 Medida de vidas medias

La medida de vidas medias se realizó mediante el método de cuenta de fotones uno a uno, según se describió en la sección 1.3 del Capítulo 2. Se utilizaron como fuentes de excitación las líneas de 4776 y 4880 Å del láser de Ar^+ operando como fuente pulsada. La anchura a mitad de altura del pulso es de unos 10 ns y la velocidad de repetición de 0.8 MHz. La cubeta con la muestra de Te_2 se desgasificó durante 7 horas a una temperatura en torno a los 500K, calentándose posteriormente en el rango de 660-700K. La temperatura y la presión del sistema se controlaron mediante un termopar de chromel-alumel y un sistema Pirani, respectivamente. La señal de fluorescencia se detectó mediante un fotomultiplicador modelo Applied Photophysics XP2020 tras pasar por un monocromador con una resolución espectral de 1 nm. aproximadamente. Se midieron las vidas medias a diferentes presiones para las dos progresiones más intensas producidas por cada línea de excitación, obteniéndose por extrapolación según la ecuación de Stern Volmer la vida media a presión cero. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla XIX..

$\lambda_{\text{excitación}} (\text{\AA})$	ν'	J'	Línea observada	isótopo	$\tau_{\text{exp}} (\text{ns.})$
4880	1	148	R_{14}	130-128	86 ± 4
4880	2	73	R_{14}	128-126	79 ± 4
4765	2	78	R_{11}	130-126	74 ± 6
4765	3	164	P_{12}	130-128	64 ± 6

Tabla XIX. Vidas medias obtenidas para distintos niveles (ν, J) del estado $B0_u^+$

A la vista de estos resultados, y dentro de nuestro margen de precisión sólo podemos decir que la vida media para estos primeros niveles del estado B es más cercana a un valor entorno a 80 ns dado por Thorpe y Martínez, que a los valores en torno a 60 ns dados por Ferber y colaboradores. En el caso de estos últimos parece haber además una disminución drástica de la vida media a medida que aumenta el nivel vibracional para la que no se encuentra una explicación clara, ya que las perturbaciones en este estado aparecen en niveles vibracionales más altos.

2.2.2 Nuevo ajuste para la función D(R)

Se optó por tanto por mantener la función D(R) dada por Ferber en 1992, pero calculando una nueva constante que ajustase las vidas medias teóricas a las vidas medias experimentales. Al reproducir los datos del artículo de referencia para el ajuste (según las ecuaciones 113 - 115) se detectó sin embargo que los autores realizaban un ajuste lineal a $(S_{ei}/S_{er})^{1/4}$ en lugar de a la raíz cuadrada. El nuevo ajuste nos dio una variación relativa de la función con los r-centroides de la forma:

$$(131) \quad S_e^{B-X}(R_{v'v''}^{J'J''}) = k \cdot [1.331 - 0.062 \cdot R_{v'v''}^{J'J''}]^2 (ea_0)^2$$

y aplicando la ecuación (115) para ajustar el valor de la τ a 80 ns, obtenemos una constante $k = 0.9228$. Obtenemos por tanto finalmente una función D(R):

$$(132) \quad D(R) = 1.2786 - 0.0596 \cdot R_{v'v''}^{J'J''} \text{ en unidades atómicas}$$

o bien $D(R) = 3.2489 - 0.286 \cdot R_{v'v''}^{J'J''}$ expresado en Debyes, que reproduce bien las intensidades relativas para las series analizadas, así como las vidas medias.

3. Calibrado del espectrógrafo. Ampliación del patrón de Ar⁺

Para asignar los espectros es necesario calibrarlos en longitud de onda mediante la intercalación de un patrón conocido. Como se comentó en el capítulo de métodos, se utilizó el propio láser de Ar⁺ desintonizado, parcialmente superpuesto al espectro de fluorescencia. El láser de Ar⁺ funcionando a modo de lámpara posee multitud de líneas de ArI y ArII en la región de 3400 a 9800 Å que han sido medidas con gran precisión por Norlen²³ con métodos interferométricos. Nuestro rango de estudio está entre 4500 y 7000 Å. Las líneas de excitación láser (4545 - 5145 Å) son claramente distinguibles; sin embargo existen hacia el rojo, especialmente hasta la zona de 6100 Å multitud de líneas débiles de no tan clara asignación. Puesto que en el método de interpolación que se utiliza para el calibrado es fundamental contar con patrones fiables repartidos en toda la zona, se procedió a un cuidadoso análisis y asignación del patrón de Ar⁺ cuya densitometría se muestra en las páginas siguientes. Se utilizaron dos funciones de interpolación: una interpolación tipo Hartman para la zona de 5000 a 6000 Å:

$$(133) \quad f_1(x) = 41472.1433 + \frac{3.436598531 \cdot 10^8}{-11384 + x}$$

y una función polinómica de segundo grado para la región de 6000 a 7000 Å:

$$(134) \quad f_2(x) = 19790.8 - 1.48 \cdot x - 0.0003345 \cdot x^2$$

Como se puede ver en las tablas inferiores, la interpolación cubre con muy buenos resultados todo el rango en estudio, garantizando una buena calibración de los espectros de fluorescencia.

Pixel (x)	Vasignada	Vcalculada
59	19957.1654	19956,9
167	19749.3865	19749,8
330	19429.7686	19429,4
388	19313.7036	19313,2
462	19163.4527	19163,1
746	18567.0942	18567,5
874	18288.3800	18288,5
922	18182.7716	18182,1
1011	17981.6889	17982,3
1052	17888.2181	17889,1
1104	17770.7017	17769,8
1253	17421.6677	17421,2
1346	17198.7655	17198,4
1524	16759.7047	16760,2

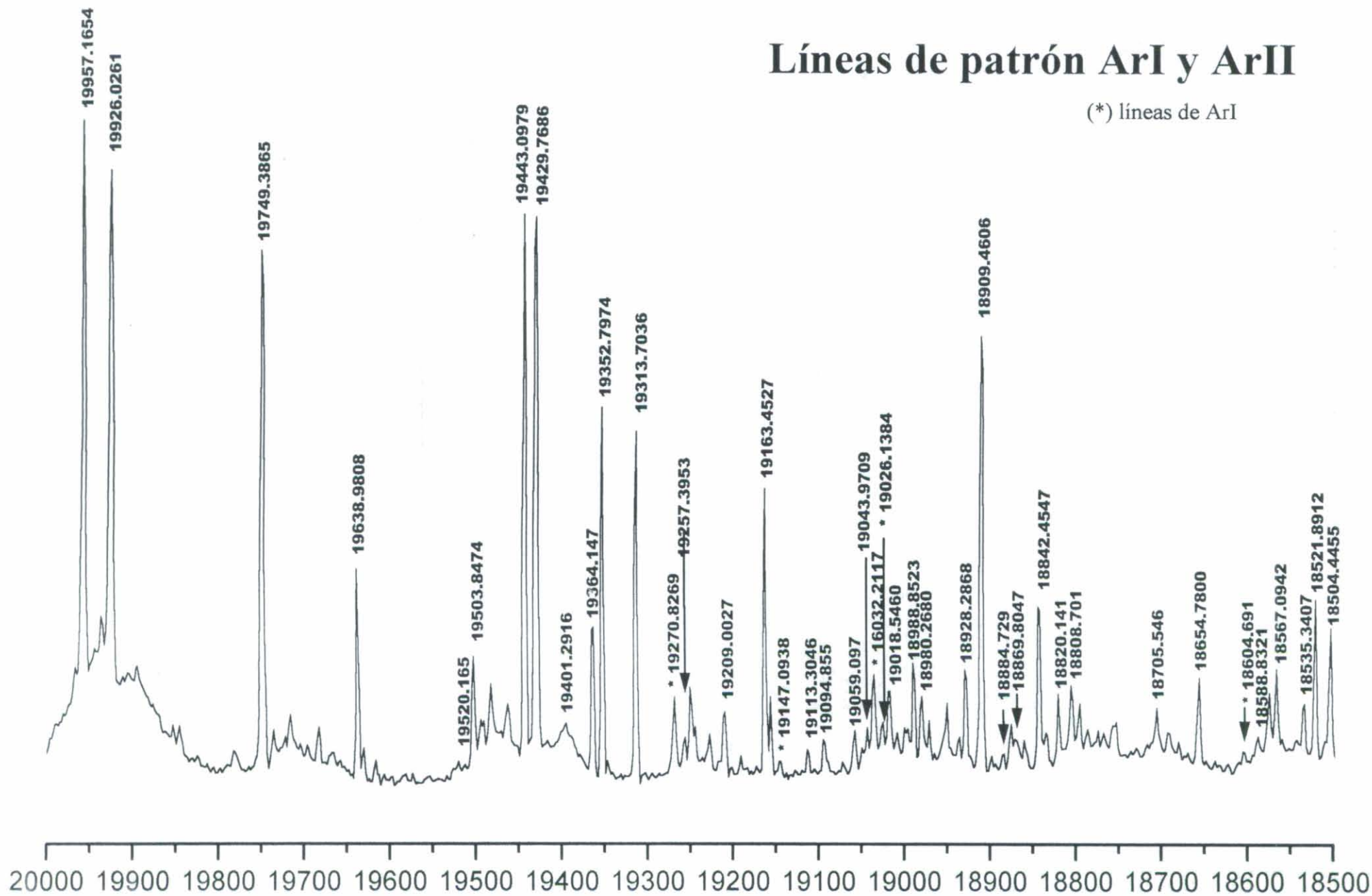
Interpolación f_1 D.S.=1.5

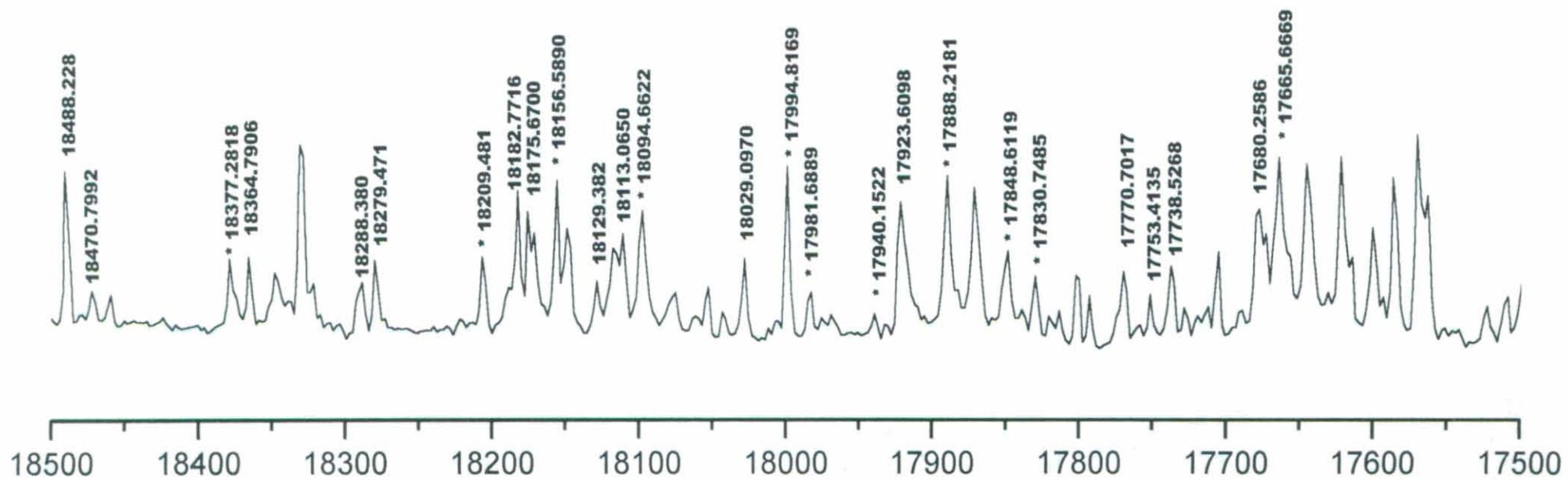
Pixel (x)	Vasignada	Vcalculada
1693	16326.3793	16326,1
1757	16158.0986	16157,6
1811	16013.2022	16013,2
1887	15807.3649	15806,7
1933	15679.5904	15679,8
1962	15598.9810	15599,1
2040	15379.8554	15379,2
2071	15290.7110	15290,7
2132	15114.4750	15114,7
2186	14956.3160	14956,7
2278	14683.4095	14683,2
2285	14662.1853	14662,1
2317	14565.7327	14565,5
2333	14516.9223	14516,9

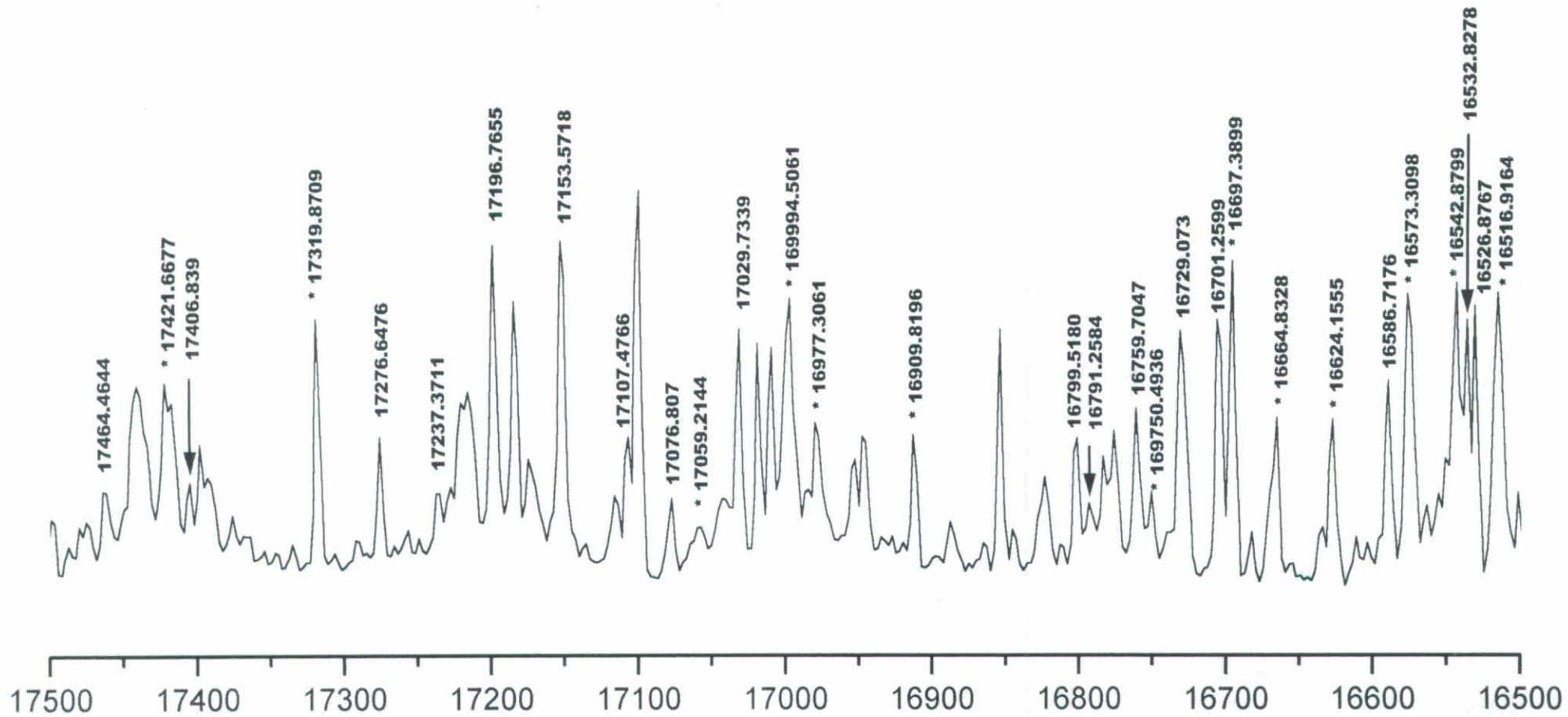
Interpolación f_2 D.S.=0.7

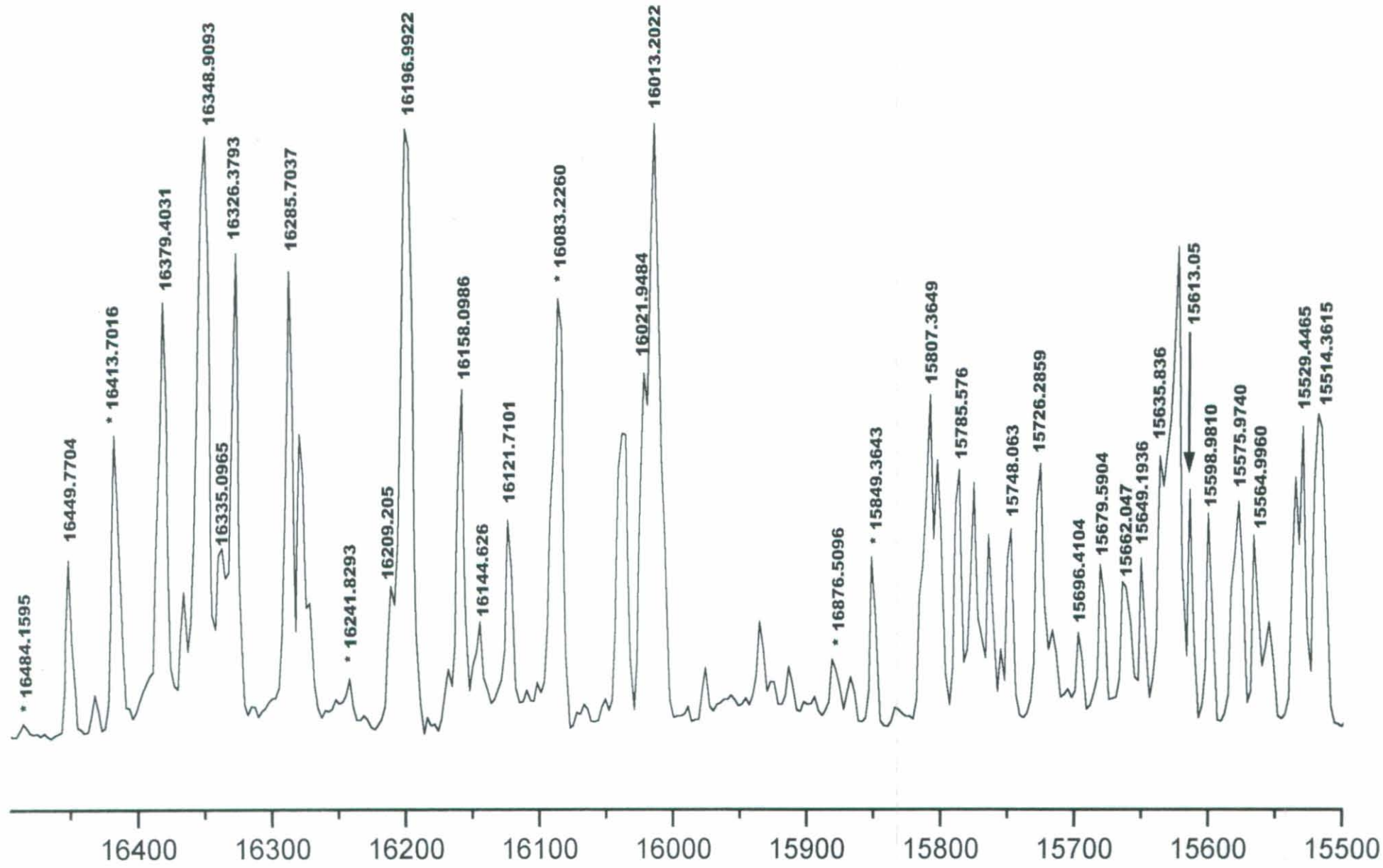
Líneas de patrón ArI y ArII

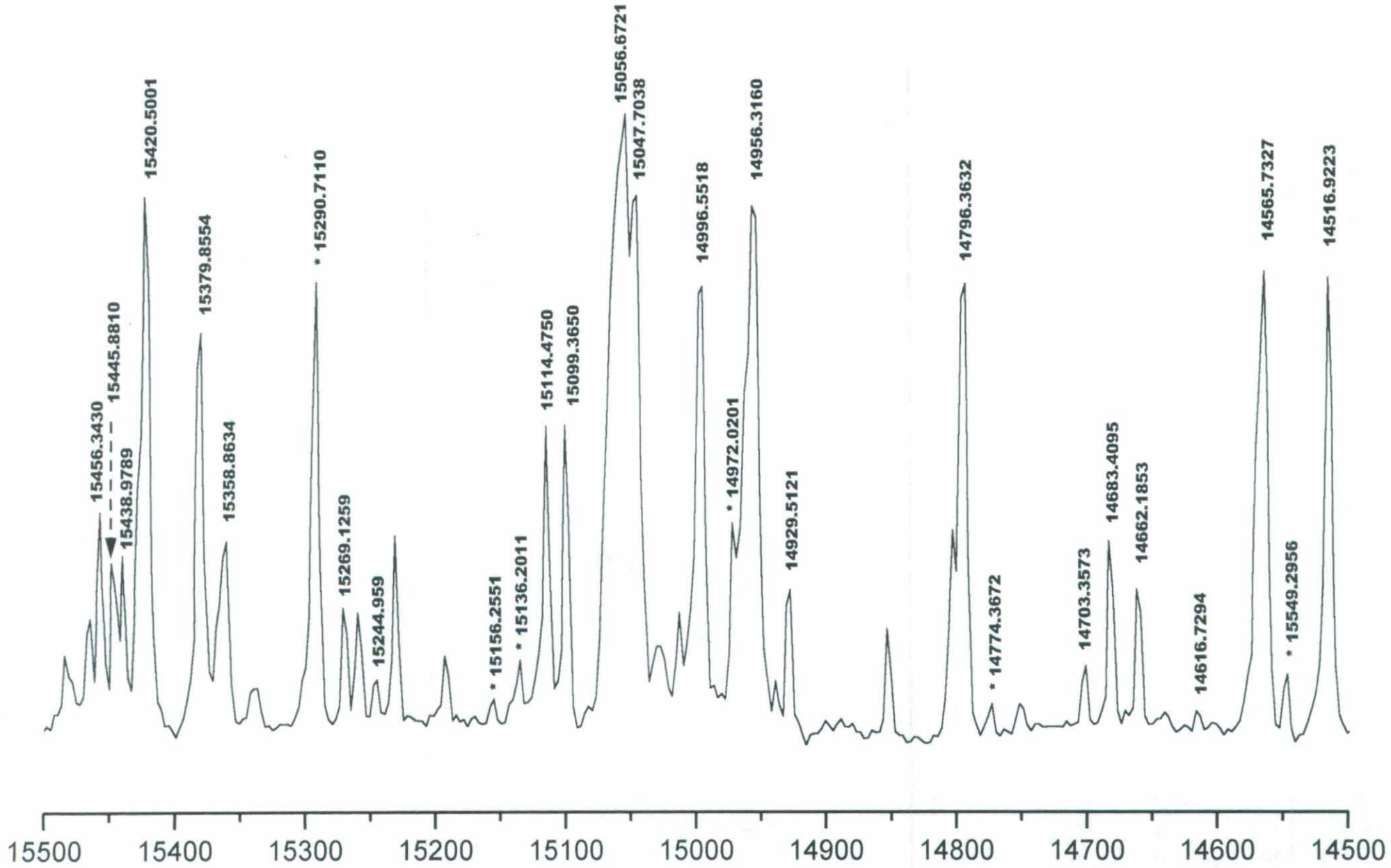
(*) líneas de ArI











4. Análisis de placas de Na₂

En este apartado se presentan los resultados correspondientes al análisis de placas de Na₂. Se registraron y analizaron diversas placas tanto de prisma como de red, con diferentes tiempos de exposición para las líneas láser de 4545, 4658, 4727 y 5017 Å, utilizándose las de menor tiempo de exposición para la medida de intensidades relativas y las de mayor tiempo de exposición para la asignación del mayor número posible de progresiones. Se realizó un estudio comparativo de intensidades teóricas y experimentales para todas aquellas progresiones en las que se pudo medir la intensidad para la mayor parte de la serie (criterio $\sum_{\nu''_{obs}} q_{\nu',\nu''} \approx 1$). En el caso de las progresiones RP

se utilizó una media de la intensidad de ambas ramas para la intensidad experimental, salvo en los casos en que una de ellas aparecía solapada o saturada como es el caso de la banda del láser, en los que se consideró solo la línea aislada. En el caso de las progresiones Q se hizo una estimación de la intensidad de la línea de excitación para poder comparar el resto de la serie.

En la figura 22 se muestra una representación gráfica de la población relativa para los estados vibrorrotacionales del estado fundamental a la temperatura de trabajo (450°C), que presenta su máximo para $\nu''=0$, $J''=42$.

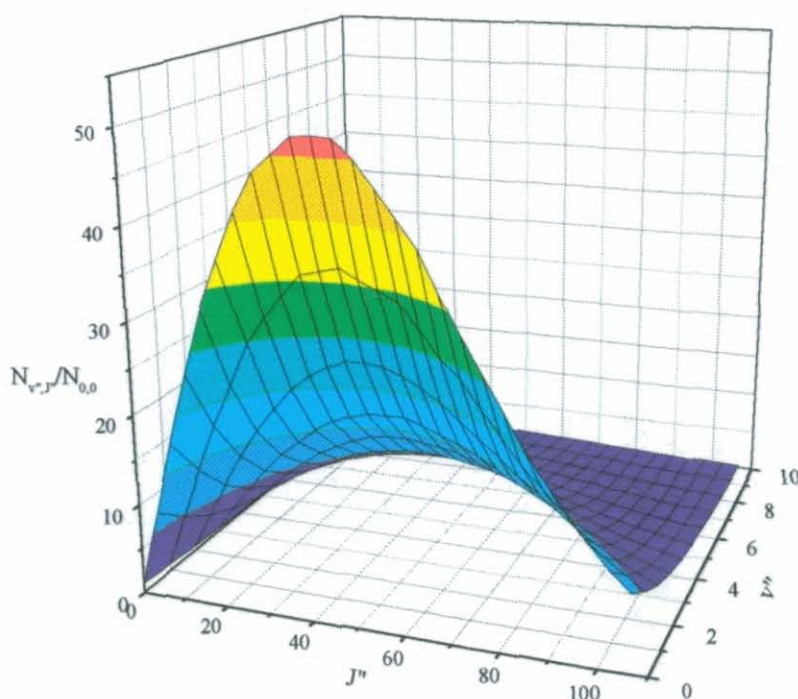


Figura 22. Poblaciones relativas para el estado fundamental del Na₂ a 450°C

4.1 Línea láser de 4545 Å

La línea de 4545 Å es la de menor longitud de onda que posee el láser de Ar^+ y la de menor potencia (0.1W) según vimos en la descripción experimental. Se registraron espectros de fluorescencia para tres tiempos de exposición, 30, 45 y 60 minutos, utilizándose la de menor tiempo de exposición para la microdensitometría. Hasta el momento no existía ningún análisis anterior para esta línea de excitación; los resultados que a continuación se exponen han sido publicados en un artículo²⁴. Se asignaron cuatro series de fluorescencia por el método indicado anteriormente, dos consistentes en dobletes R-P y dos series de líneas Q, todas ellas producidas por estados vibracionales muy altos del estado excitado. Debido a que la energía de la línea de excitación es muy alta, esto nos permite producir excitaciones a niveles v' altos incluso desde el nivel vibracional $v''=0$, ya que $G'(15) < G''(0) + \tilde{\nu}_{\text{laser}} - Te < G'(16)$, por lo que tendremos $v' > 15$ en todos los casos. Además, no se observan en el espectro líneas anti-Stokes, por lo que los valores de los niveles vibracionales inferiores deben ser bajos. Las progresiones asignadas se resumen en la Tabla XX, junto a algunos parámetros de interés como su intensidad experimental relativa, la población relativa del estado fundamental y el coeficiente de Einstein de absorción que nos dan una idea de su intensidad teórica. Las vidas medias teóricas se determinaron considerando los niveles vibracionales suficientes para cumplir el criterio $\sum_{v''} q_{v'v''} \approx 1$. Así mismo se efectuó un estudio detallado de intensidades para las dos series más intensas, ya que para la placa más débil sólo eran visibles las diez líneas más intensas de las otras dos progresiones. Los valores calculados para estas progresiones, así como las gráficas correspondientes a la comparación de intensidades teórico experimental, se muestran en las páginas siguientes.

Excitación $v'J' \leftarrow v''J''$	$v''_{\min} - v''_{\max}$	$\Sigma q_{v',v''}$ obs.	I_{exp}	$B_{v',J',v'',J''}(\times 10^{-6})$ ($\text{cm}^2.\text{ergio.s}^{-1}$)	$N_{v'',J''}/N_{0,0}$	$\tau_{v',J'}(\text{ns})$
20,51←2,50	2 - 34	0.992	intensa	0.864	15	7.19
27,71←4,71	4 - 44	0.997	intensa	1.210	32	7.41
18,48←1,47	1 - 32	-	débil	0.293	42	7.15
17,58←0,58	5 - 29	-	débil	0.028	50	7.16

Tabla XX. Series de fluorescencia asignadas para la línea de 4545 Å

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde ($v'=20$, $J'=51$) del estado $B^1\Pi_u$ del Na_2

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ Rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
2	21995.8	-	4,221	2,555	21965.0	-	3,643	0	-
3	21843.4	0,002	33,405	2,623	21812.8	0,002	29,608	0	0,002
4	21692.5	0,009	157,84	2,685	21662.1	0,008	143,9	0,013	0,011
5	21543.1	0,027	454,44	2,745	21512.9	0,025	427,95	0,028	0,032
6	21395.2	0,045	756,29	2,802	21365.2	0,044	742,97	0,044	0,054
7	21248.9	0,036	593,62	2,86	21219.1	0,038	625,73	0,039	0,044
8	21104.2	0,005	76,631	2,919	21074.6	0,006	105,76	0,005	0,007
9	20961.1	0,009	147,08	2,971	20931.7	0,007	113,83	0,013	0,009
10	20819.5	0,03	487,37	3,031	20790.3	0,03	485,26	0,025	0,035
11	20679.6	0,007	109,14	3,101	20650.6	0,009	145,47	0,008	0,009
12	20541.3	0,01	151,28	3,133	20512.6	0,007	114,07	0,009	0,01
13	20404.7	0,026	405,88	3,207	20376.2	0,028	422,51	0,019	0,03
14	20269.8	-	3,651	3,41	20241.5	0,001	15,934	0	-
15	20136.6	0,024	363,65	3,316	20108.5	0,022	330,03	0,025	0,025
16	20005.1	0,01	147,83	3,406	19977.2	0,013	193,64	0,013	0,012
17	19875.3	0,013	191,58	3,426	19847.7	0,01	144,79	0,014	0,012
18	19747.4	0,022	311,98	3,521	19720.0	0,025	355,24	0,027	0,024
19	19621.3	0,005	76,876	3,535	19594.2	0,003	41,635	0	0,004
20	19497.0	0,029	408,41	3,651	19470.1	0,031	438,26	0,028	0,03
21	19374.6	0,003	34,988	3,641	19348.0	-	11,007	0,003	0,002
22	19254.1	0,034	462,97	3,792	19227.8	0,036	487,85	0,025	0,034
23	19135.6	0,003	37,074	3,771	19109.5	-	10,86	0,003	0,002
24	19019.0	0,037	500,51	3,949	18993.3	0,04	539,15	0,035	0,037
25	18904.5	0,008	102,9	3,956	18879.0	0,004	52,756	0	0,006
26	18792.0	0,035	471,87	4,13	18766.9	0,041	548,31	0,041	0,037
27	18681.7	0,027	358,8	4,162	18656.8	0,021	269,65	0,022	0,023
28	18573.5	0,018	240,36	4,369	18549.0	0,026	346,66	0,03	0,021
29	18467.5	0,076	991,83	4,403	18443.3	0,073	943,87	0,071	0,07
30	18363.8	0,004	45,44	4,308	18339.9	-	7,485	0	0,002
31	18262.4	0,076	989,26	4,706	18238.9	0,093	1204,9	0,095	0,079
32	18163.4	0,187	2426,6	4,818	18140.2	0,189	2453,4	0,183	0,176
33	18066.8	0,132	1715,3	4,971	18044.0	0,121	1571,1	0,139	0,118
34	17972.7	0,043	563,47	5,151	17950.3	0,037	475,9	0,041	0,037

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde
($v'=27, J'=71$) del estado $B^1\Pi_u$ del Na_2

v''	ν (cm^{-1}) rama Q	q rama Q	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama Q	r-centroide (\AA)	I exp	I teo
4	21996.0	-	6,4	2,533	0	-
5	21849.0	0,002	32,3	2,6	0	0,002
6	21703.7	0,006	112,3	2,661	0,013	0,008
7	21559.9	0,015	263,9	2,719	0,024	0,02
8	21417.7	0,025	393	2,775	0,035	0,029
9	21277.2	0,021	310,4	2,83	0,029	0,023
10	21138.3	0,006	62	2,885	0	0,005
11	21001.1	0,001	35,6	2,936	0	0,003
12	20865.6	0,014	235,5	2,994	0,019	0,017
13	20731.7	0,012	156,7	3,053	0,016	0,012
14	20599.7	-	1,4	3,352	0	-
15	20469.3	0,011	184,3	3,154	0,015	0,014
16	20340.8	0,011	139,2	3,223	0,009	0,01
17	20214.1	-	9,3	3,12	0	-
18	20089.3	0,014	205,1	3,323	0,018	0,015
19	19966.3	0,006	62,7	3,408	0	0,005
20	19845.3	0,004	78	3,411	0	0,006
21	19726.2	0,015	191,7	3,506	0,009	0,014
22	19609.1	-	0,4	3,861	0	-
23	19494.0	0,015	211,3	3,621	0,012	0,016
24	19381.1	0,005	46,9	3,723	0	0,003
25	19270.2	0,009	140,5	3,732	0,012	0,01
26	19161.5	0,013	147,5	3,842	0,009	0,011
27	19055.1	0,003	61,2	3,82	0	0,005
28	18950.9	0,02	238,2	3,976	0,021	0,018
29	18849.1	-	15,2	3,714	0	0,001
30	18749.6	0,025	307,5	4,122	0,041	0,023
31	18652.6	-	0,8	4,785	0	-
32	18558.1	0,03	376,7	4,291	0,047	0,028
33	18466.3	-	0,2	4,741	0	-
34	18377.0	0,039	481,9	4,488	0,04	0,036
35	18290.6	-	1,3	5,331	0	-
36	18207.0	0,054	649,2	4,724	0,056	0,048
37	18126.3	0,002	73,3	4,6	0	0,005
38	18048.7	0,066	741,9	5,016	0,035	0,055
39	17974.2	0,047	719,3	5,103	0,035	0,053
40	17902.9	0,019	152,7	5,413	0,009	0,011
41	17835.0	0,183	2277	5,513	0,153	0,169
42	17770.6	0,199	2769	5,694	0,204	0,206
43	17709.8	0,085	1290	5,905	0,106	0,096
44	17652.8	0,018	287,2	6,146	0,032	0,021

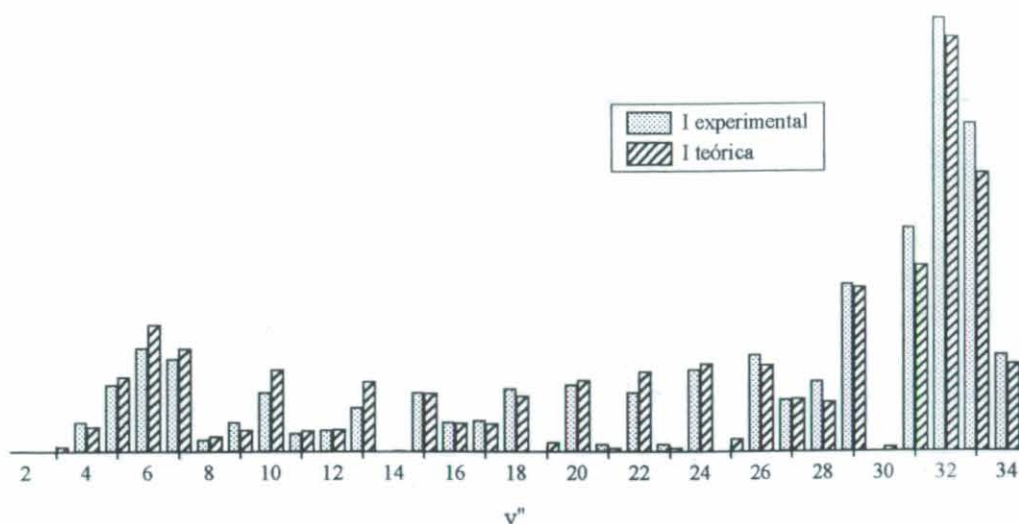


Figura 23. Intensidades relativas para la serie $\nu'=20, J'=51 \rightarrow \nu'', J''=50, 52$ (media)

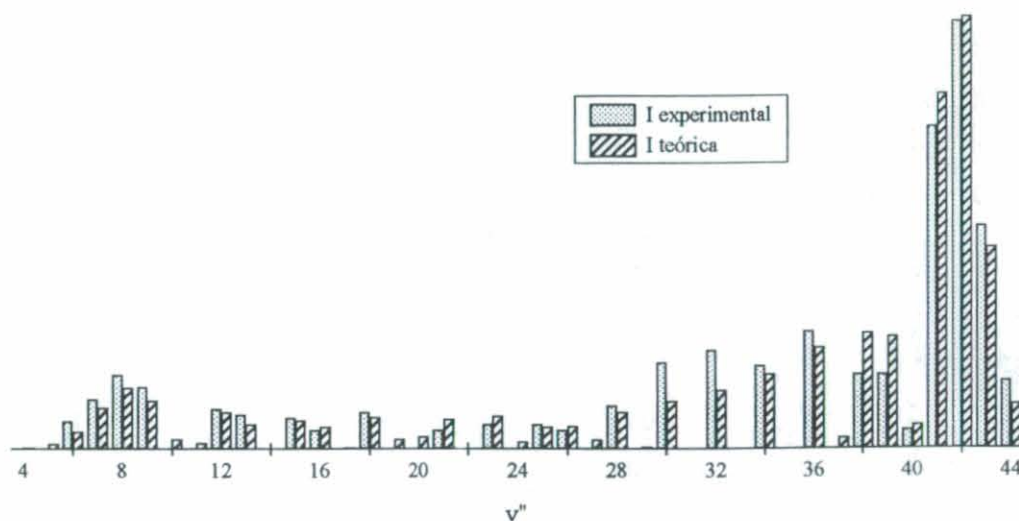


Figura 24. Intensidades relativas para la serie $\nu'=27, J'=71 \rightarrow \nu'', J''=71$

Es importante destacar la detección de una serie de fluorescencia originada desde uno de los niveles vibracionales cuasienlazados del estado excitado, cuyo estudio nos proporciona una buena comprobación del comportamiento del potencial en la zona de la barrera. Dado que se observa un buen acuerdo (ver figura 24) entre las probabilidades de transición calculadas y los autovalores para la serie de fluorescencia $\nu'=27, J'=71 \rightarrow \nu'', J''=71$ con sus correspondientes valores experimentales, la curva de potencial debe comportarse bien en la zona de la barrera. Por ejemplo, la diferencia entre el término de energía experimental $T_{27,71}=3133.2$ (tomando como cero de energía el mínimo de la curva) con el correspondiente autovalor calculado es de 0.3 cm^{-1} . La

energía de este nivel está tan sólo 86 cm^{-1} por debajo de la altura del máximo de la barrera del potencial efectivo, $U_{71}(R)$. Esta barrera corta la línea que representa la energía del nivel $T_{27,71}$ en la zona exterior de la curva de potencial efectiva (ver figura 25) a las distancias internucleares $R=5.9096$ y $R=7.7881 \text{ Å}$. Aunque hay una cierta probabilidad de que el sistema penetre en la barrera, esta probabilidad decrece exponencialmente anulándose para $R \cong 6.5 \text{ Å}$. Por tanto, la probabilidad de paso a través de la barrera es prácticamente nula y, de hecho, no se observa ensanchamiento en las líneas procedentes de este nivel, como cabría esperar en caso de efecto túnel. En la figura 25 se muestra una representación de las curvas de potencial sin rotación y las curvas de potencial efectivo para $J=71$ calculadas según la ec. (91), así como las funciones de densidad de probabilidad $|\Psi_{\nu,J}|^2$ para la transición láser y la línea más intensa de la serie de fluorescencia, $\nu''=42$. En la representación es evidente que esta es la línea más intensa de la serie ya que el máximo en la zona derecha de la función superior está en la vertical del máximo de la función del estado fundamental.

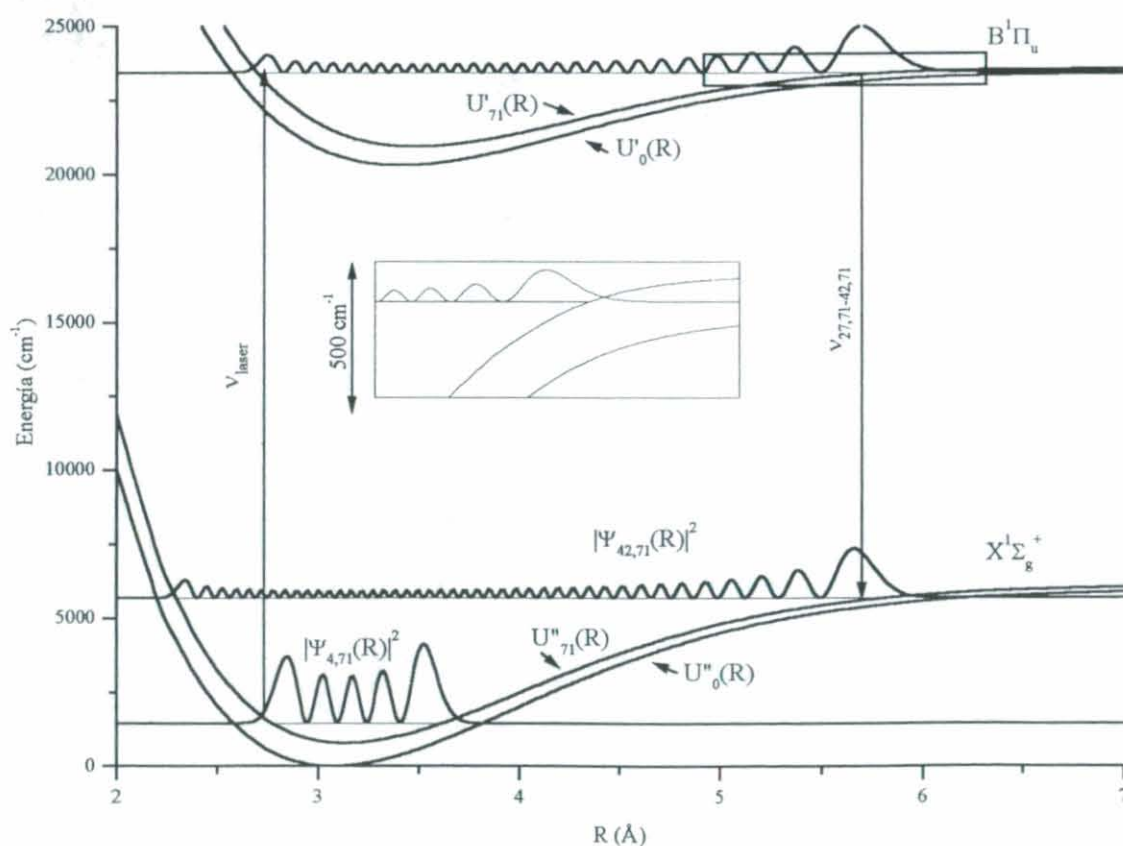


Figura 25

4.2 Línea láser de 4658 Å

Se realizaron placas con tres tiempos de exposición distintos, intercalándolos con dos exposiciones del patrón de Ar^+ para el calibrado de la placa en longitud de onda. Se realizaron densitometrías para los tres casos y, tras la correspondiente corrección en intensidad de estas medidas se utilizó la exposición más débil para el estudio comparativo de intensidades.

En el espectro se aprecian claramente tres series de fluorescencia. La primera de ellas, una serie de dobletes R-P, corresponde a la transición de excitación $\nu'=17$, $J'=38 \leftarrow \nu''=4$, $J''=39$ y había sido previamente observada por Demtröder y Stock²⁵. En la página siguiente se muestran los cálculos correspondientes de autovalores, probabilidades de transición, etc para el rango de niveles vibracionales observados. En la figura 26 se muestra la comparación de intensidades teórico-experimentales, que presenta una buena coincidencia

Las otras dos serie observadas corresponden a dos excitaciones Q no asignadas previamente. La más intensa de las dos se asignó a la transición de excitación $\nu'=28$, $J'=55 \leftarrow \nu''=9$, $J''=55$, observándose la serie completa. En la figura 27 y la tabla que la antecede se presentan los resultados para el análisis detallado de esta serie. La serie más débil se asignó a la transición $\nu'=25$, $J'=3 \leftarrow \nu''=9$, $J''=3$ si bien al ser tan débil, en la mayoría de las líneas no se analizaron las intensidades debido al error considerable que se produciría en la mayoría de estas medidas. En cualquier caso el comportamiento cualitativo de la intensidad de las líneas concuerda con la asignación realizada.

En la tabla XXI se muestra un resumen de las asignaciones, así como las vidas medias calculadas y los valores tanto de población relativa para el estado fundamental como de probabilidad de absorción, que confirman la relación de intensidades observada entre las series. Estos resultados fueron publicados junto al análisis del potencial para el estado B, ya mencionado anteriormente (ref 8)

Excitación $\nu'J' \leftarrow \nu''J''$	$\nu''_{\min} - \nu''_{\max}$	$\Sigma q_{\nu',\nu''}$ obs.	I_{exp}	$B_{\nu',J' \leftarrow \nu'',J''} (\times 10^{-7})$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{ergio} \cdot \text{s}^{-1}$)	$N_{\nu'',J''}/N_{0,0}$	$\tau_{\nu',J'} \text{ (ns)}$	$\tau_{\text{exp}} \text{ (ns)}$
17,38 \leftarrow 4,39	2 - 30	0.987	Intensa	3.4403	16.70	7.46	7.34
28,55 \leftarrow 9,55	6 - 45	0.999	Media	2.7447	4.11	7.39	7.40
25,3 \leftarrow 9,3	6 - 41	0.991	Débil	3.5201	0.59	7.23	-

Tabla XXI.

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde
($v'=17, J'=38$) del estado $B^1\Pi_u$ del Na_2

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
2	21791.2	0,002	31,88	2,643	21768.0	0,002	29,236	0,002	0,002
3	21637.7	0,01	178,24	2,706	21614.7	0,01	166,87	0,012	0,012
4	21485.8	0,033	556,29	2,766	21462.8	0,032	533,55	0,035	0,039
5	21335.3	0,055	925,53	2,824	21312.5	0,055	916,89	0,059	0,066
6	21186.4	0,038	634,32	2,882	21163.7	0,04	666,04	0,033	0,047
7	21039.0	0,002	25,76	2,946	21016.5	0,002	40,126	0,002	0,002
8	20893.1	0,02	324,35	2,997	20870.8	0,018	291,67	0,018	0,022
9	20748.8	0,033	523,58	3,059	20726.6	0,034	543,44	0,029	0,038
10	20606.1	-	5,496	3,192	20584.1	-	14,542	-	-
11	20465.0	0,028	430,19	3,172	20443.1	0,026	401,65	0,02	0,03
12	20325.5	0,016	238,61	3,25	20303.8	0,018	275,47	0,029	0,019
13	20187.7	0,011	158,48	3,277	20166.1	0,008	125,07	0,009	0,01
14	20051.5	0,03	440,62	3,366	20030.1	0,032	467,06	0,034	0,033
15	19917.0	0,002	32,913	3,361	19895.8	1E-3	16	0,002	0,002
16	19784.3	0,036	520,39	3,492	19763.2	0,037	531,16	0,043	0,038
17	19653.2	-	5,758	3,391	19632.3	-	0,25	-	-
18	19523.9	0,04	558,46	3,629	19503.2	0,04	564,83	0,043	0,04
19	19396.4	-	9,973	3,558	19375.9	-	1,295	-	-
20	19270.7	0,043	587,44	3,779	19250.4	0,044	606,98	0,048	0,043
21	19146.9	0,005	73,298	3,789	19126.8	0,003	42,265	0,006	0,004
22	19024.9	0,039	531,89	3,949	19005.0	0,043	584,07	0,046	0,04
23	18904.9	0,027	364,34	3,989	18885.1	0,023	301,79	0,032	0,024
24	18786.8	0,017	221,15	4,169	18767.2	0,022	289,85	0,025	0,018
25	18670.6	0,076	1007	4,207	18651.3	0,075	987,32	0,075	0,072
26	18556.6	0,008	104,8	4,206	18537.5	0,005	59,286	0,009	0,006
27	18444.5	0,053	694,27	4,479	18425.7	0,063	822,67	0,062	0,055
28	18334.6	0,167	2175,8	4,571	18316.0	0,171	2223,8	0,132	0,158
29	18226.9	0,14	1817,9	4,701	18208.5	0,134	1734,3	0,129	0,128
30	18121.3	0,055	708,35	4,856	18103.2	0,049	639,43	0,063	0,049

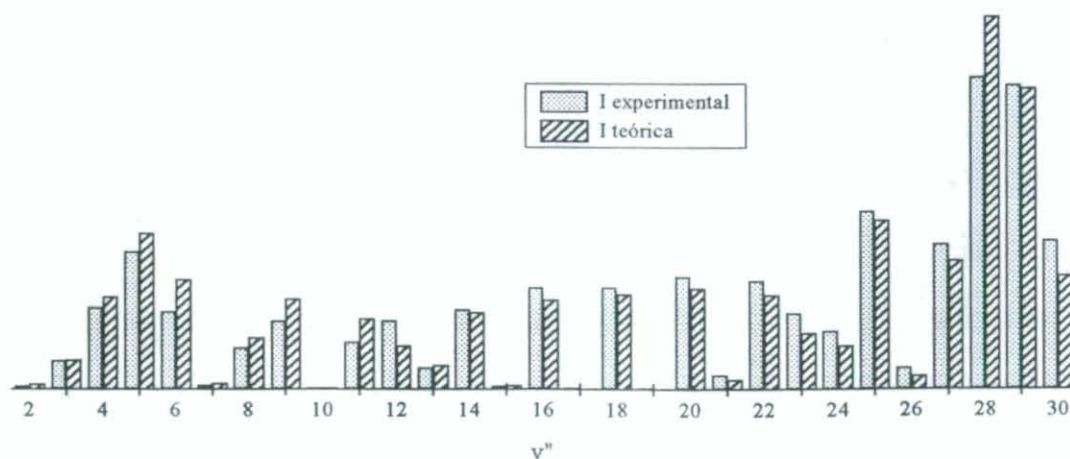


Figura 26

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde
($v'=28$, $J'=55$) del estado $B^1\Pi_u$ del Na_2

v''	v (cm^{-1}) rama Q	q rama Q	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama Q	r-centroide (\AA)	I exp	I teo
6	21895.4	0,003	55,828	2,595	0,002	0,004
7	21749.7	0,01	168,85	2,654	0,006	0,012
8	21605.5	0,02	343,56	2,712	0,022	0,025
9	21462.8	0,026	432,5	2,767	0,031	0,032
10	21321.8	0,016	265,53	2,823	0,025	0,02
11	21182.5	0,001	20,341	2,878	-	0,002
12	21044.8	0,005	88,819	2,931	0,005	0,007
13	20908.7	0,017	268,47	2,988	0,01	0,02
14	20774.4	0,007	104,35	3,049	0,003	0,008
15	20641.7	0,001	23,218	3,074	0	0,002
16	20510.9	0,015	225,87	3,15	0,008	0,017
17	20381.8	0,006	91,728	3,223	0,007	0,007
18	20254.4	0,003	41,928	3,235	0,005	0,003
19	20129.0	0,015	224,97	3,322	0,014	0,017
20	20005.3	0,002	25,868	3,432	0,006	0,002
21	19883.6	0,009	133,95	3,42	0,014	0,01
22	19763.8	0,012	167,51	3,507	0	0,012
23	19646.0	-	13,805	3,466	-	0,001
24	19530.2	0,017	238,61	3,618	0,019	0,018
25	19416.4	0,001	19,135	3,756	0	0,001
26	19304.7	0,014	189,2	3,735	0,016	0,014
27	19195.2	0,008	113,05	3,846	0,009	0,008
28	19087.8	0,008	101,54	3,848	0	0,008
29	18982.7	0,016	219,02	3,977	0,014	0,016
30	18879.8	0,003	37,062	3,935	0	0,003
31	18779.3	0,023	305,99	4,12	0,022	0,023
32	18681.2	-	7,268	3,877	-	-
33	18585.6	0,03	392,54	4,29	0,039	0,029
34	18492.5	-	1,144	3,406	0,012	-
35	18401.9	0,039	507,26	4,486	0,037	0,038
36	18314.1	-	6,398	4,087	-	-
37	18229.1	0,051	665,68	4,718	0,059	0,049
38	18146.8	0,007	96,322	4,697	0,014	0,007
39	18067.5	0,056	722,61	5,008	0,059	0,053
40	17991.3	0,058	749,34	5,094	0,061	0,055
41	17918.1	0,011	136,58	5,433	0,015	0,01
42	17848.2	0,171	2213,4	5,496	0,174	0,164
43	17781.6	0,205	2655,9	5,676	0,184	0,197
44	17718.5	0,091	1185,4	5,885	0,1	0,088
45	17658.9	0,019	253,81	6,129	0,01	0,019

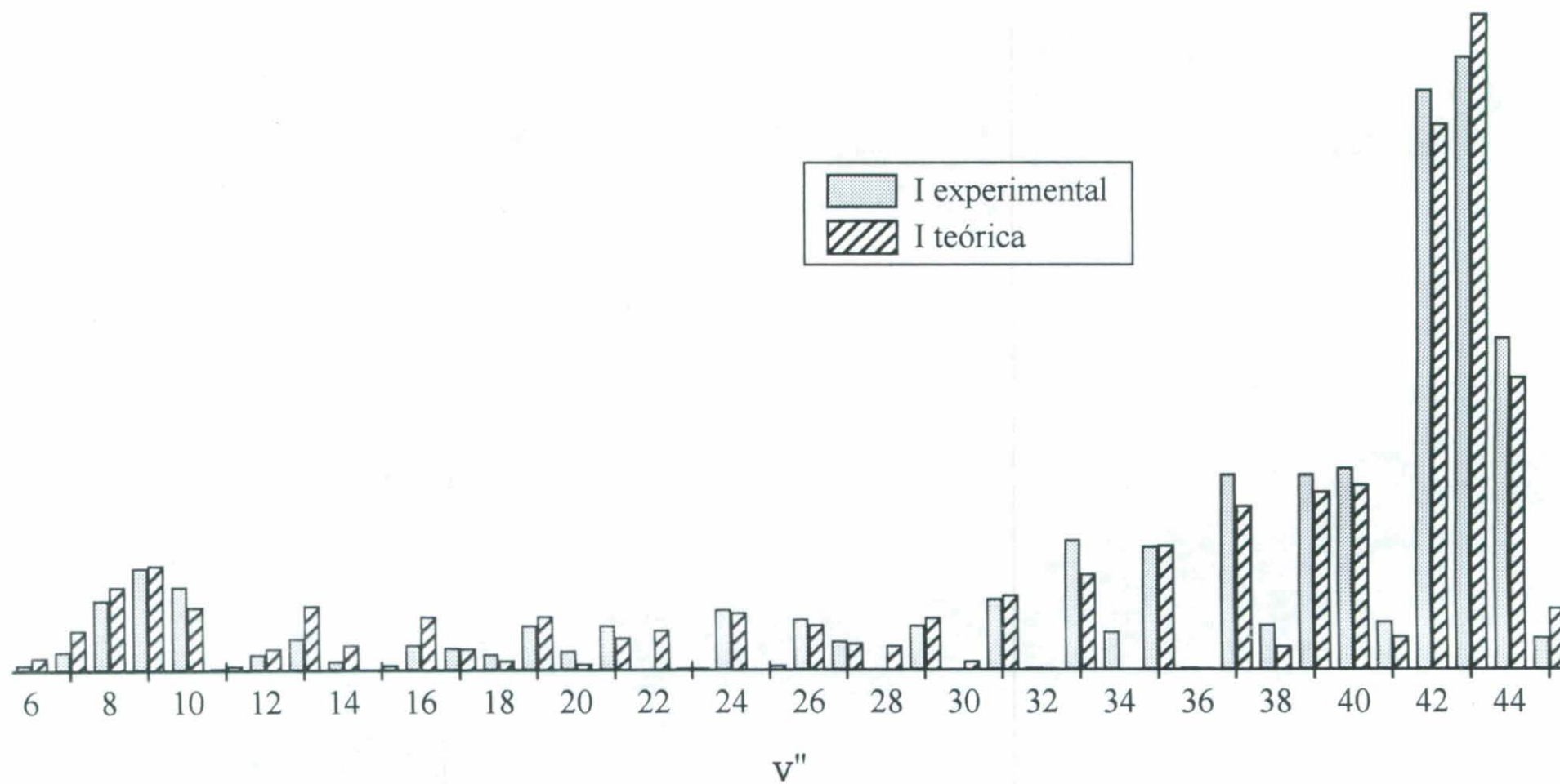


Figura 27. Intensidades relativas para la serie $v'=28, J'=55 \rightarrow v'', J''=55$

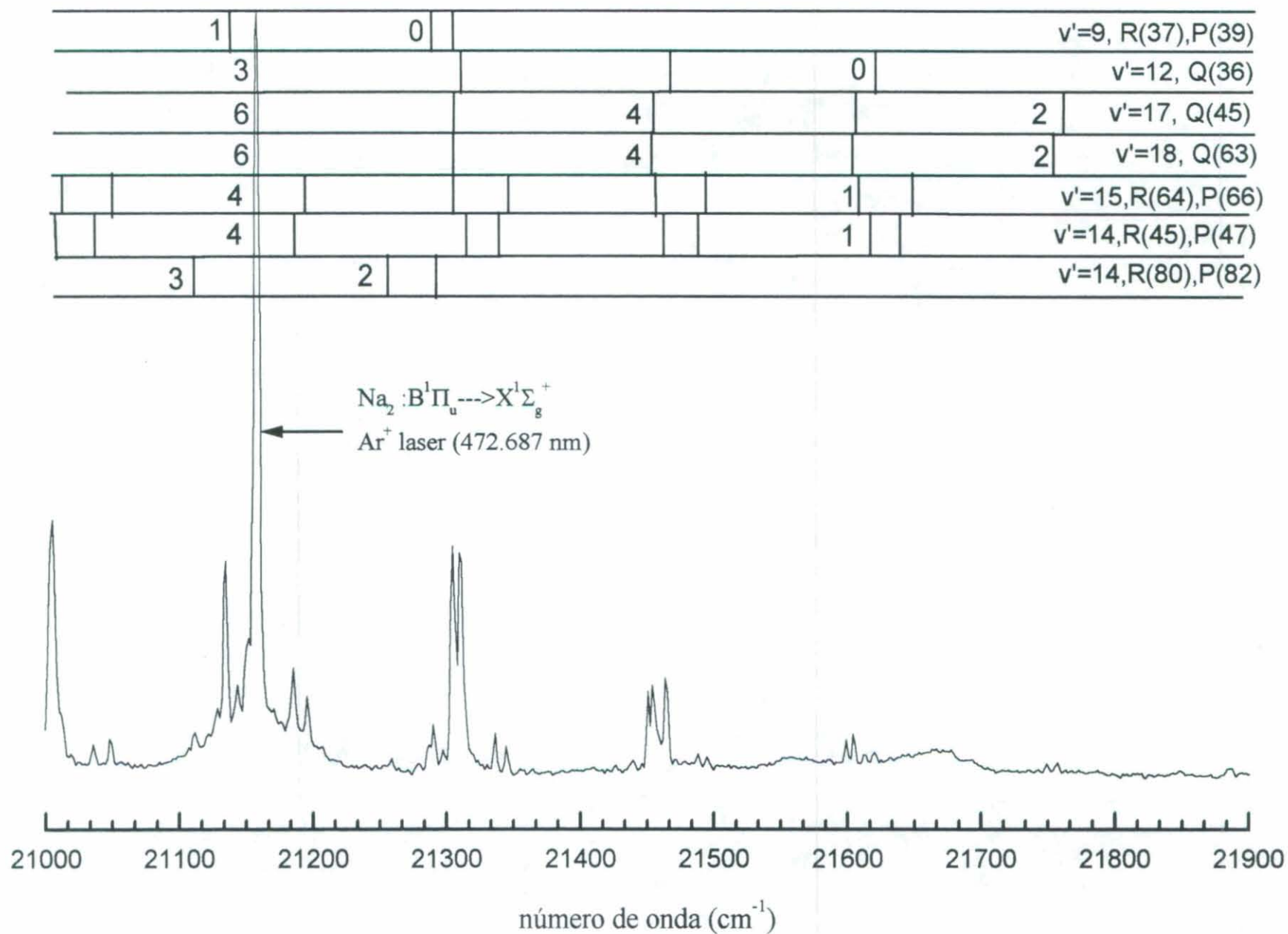
4.3 Línea láser de 4727 Å

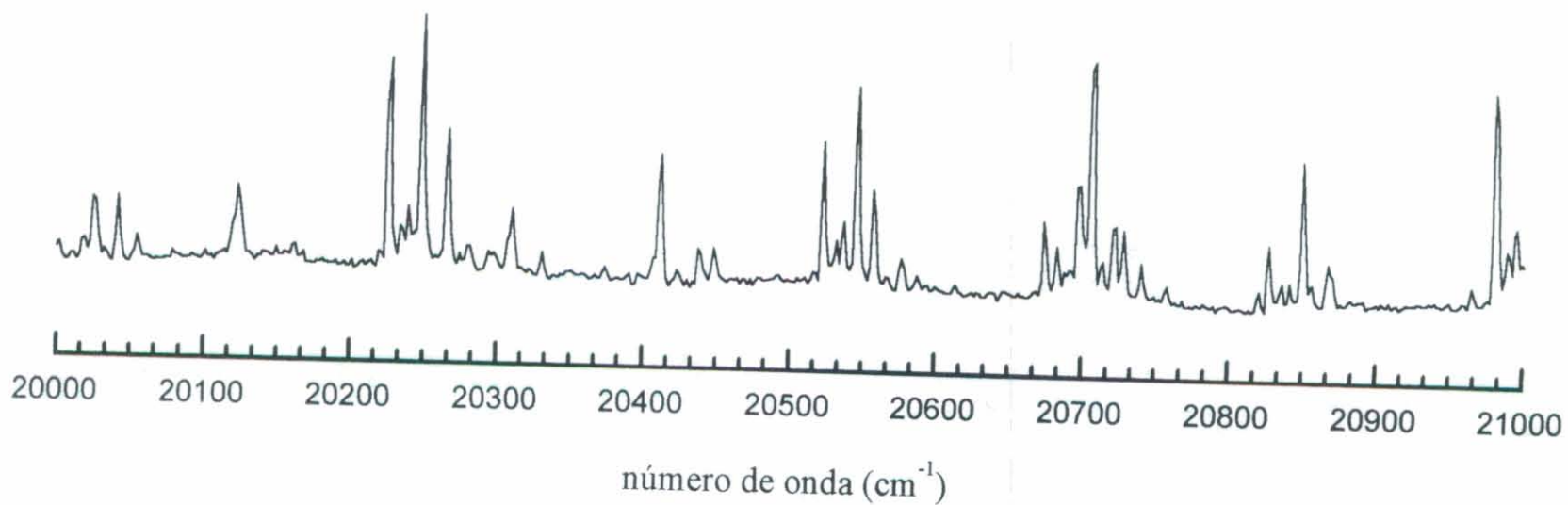
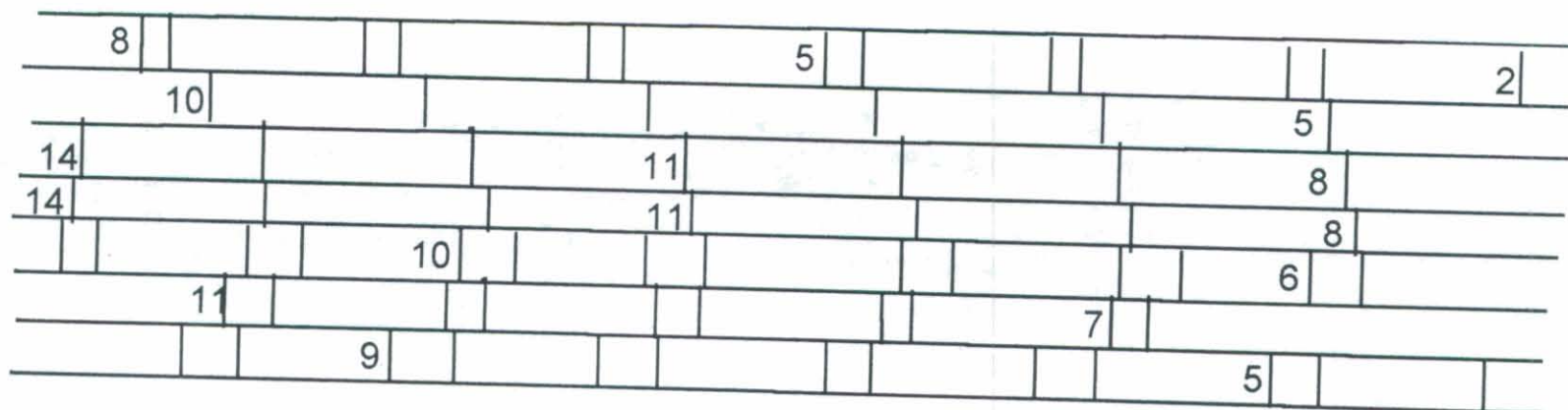
Para la línea de excitación de 4727 Å (0.5W) se realizaron placas de prisma con tiempos de exposición entre 60s y 60min permitiéndonos las de mayor tiempo de exposición la asignación de algunas series muy débiles, gracias a la gran luminosidad del prisma. Se asignaron en total 8 progresiones, que se resumen en la Tabla XXII. La más intensa de ellas había sido asignada previamente por Demtröder y Stock²⁵. El resto de las series fueron asignadas y analizadas por primera vez en nuestro laboratorio publicándose los resultados⁷. En las páginas siguientes se muestra la densitometría realizada para la placa más débil con las asignaciones correspondientes a las siete progresiones visibles. Cinco de ellas (incluida la más débil, no apreciable en esta placa) consisten en series de dobletes R-P y el resto son series Q. Todas las series se han observado prácticamente completas, ya que la suma de factores de Franck-Condon en todos los casos es próxima a 1. Se presentan los cálculos de probabilidades de transición, factores de Franck-Condon, r-centroides, así como las gráficas de intensidades relativas para las cuatro series más intensas.

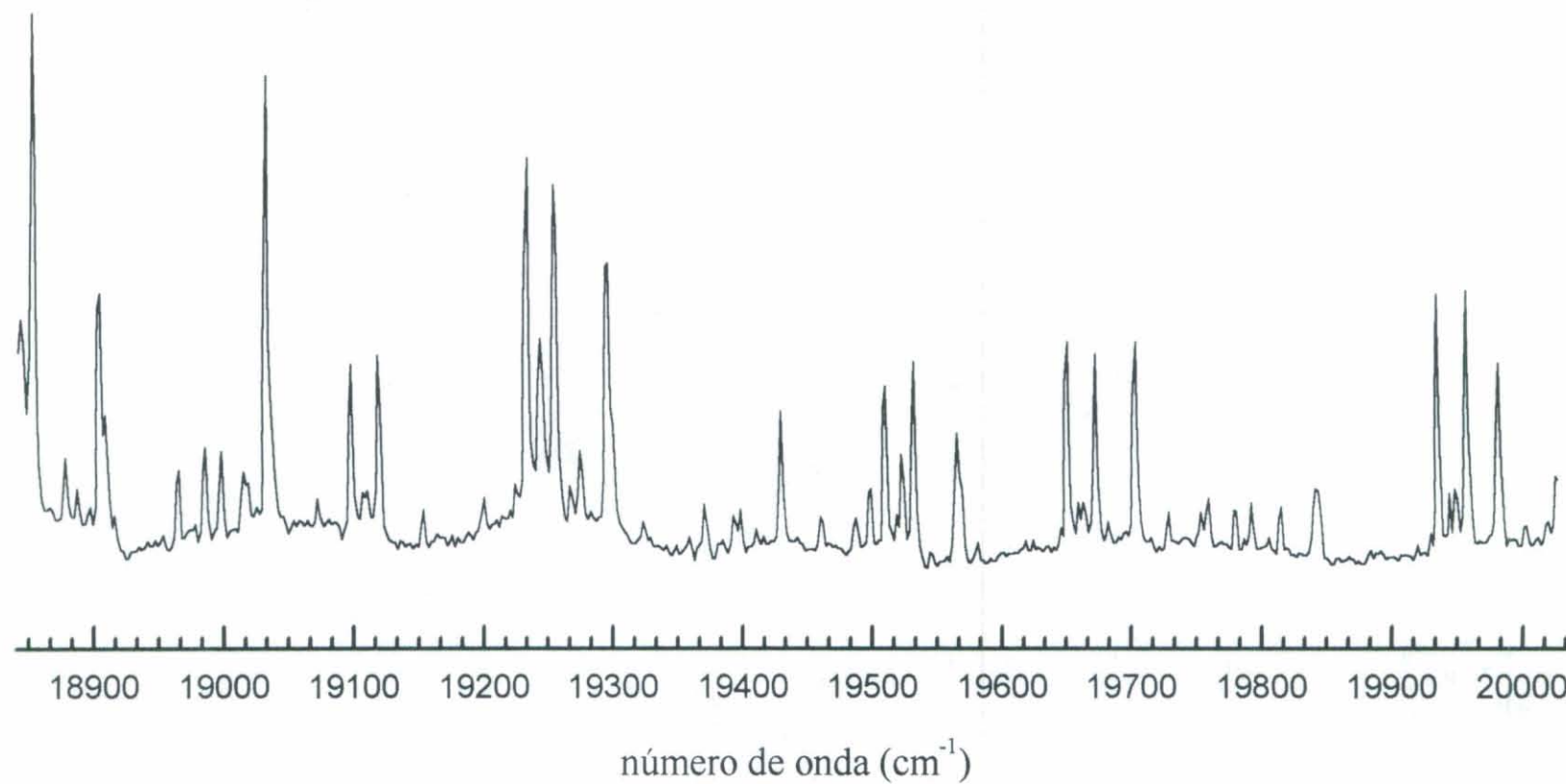
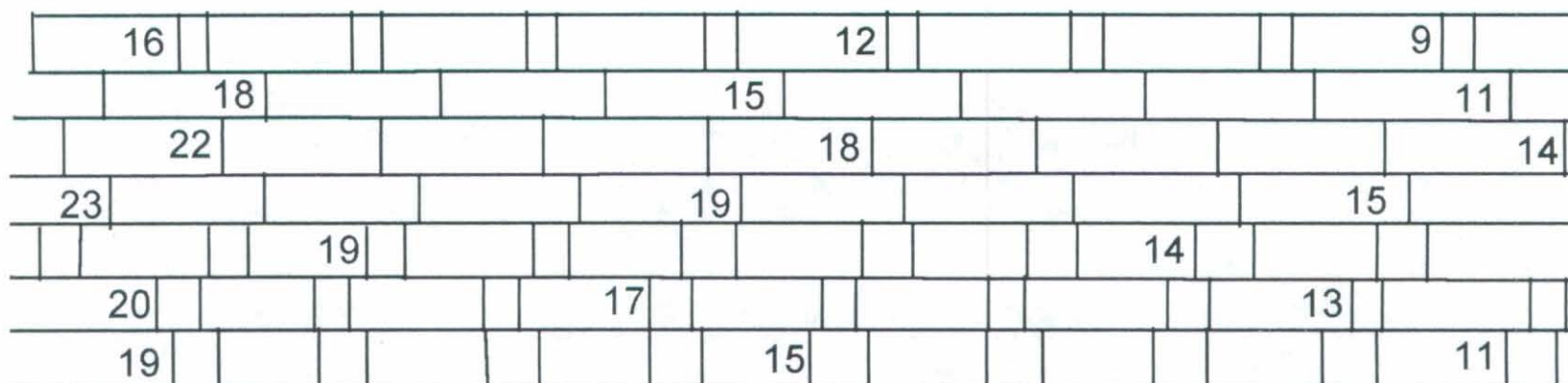
Además del espectro de fluorescencia analizado, en la región de 4600-5700Å, se observa en la zona del amarillo - rojo del visible (5700-6600Å) un continuo de emisión con un máximo en torno a 6350Å, que ya había sido observado anteriormente²⁶, aunque su procedencia no es muy clara. Dicho continuo es absorbido nuevamente por el Na₂, produciendo transiciones claramente visibles al estado $A^1\Sigma_u^+$ desde los niveles v'' más bajos, así como por el sodio atómico, apreciándose claramente las típicas líneas atómicas de absorción $\text{Na}(3^2S_{1/2}) \rightarrow \text{Na}(3^2P_{1/2,3/2})$.

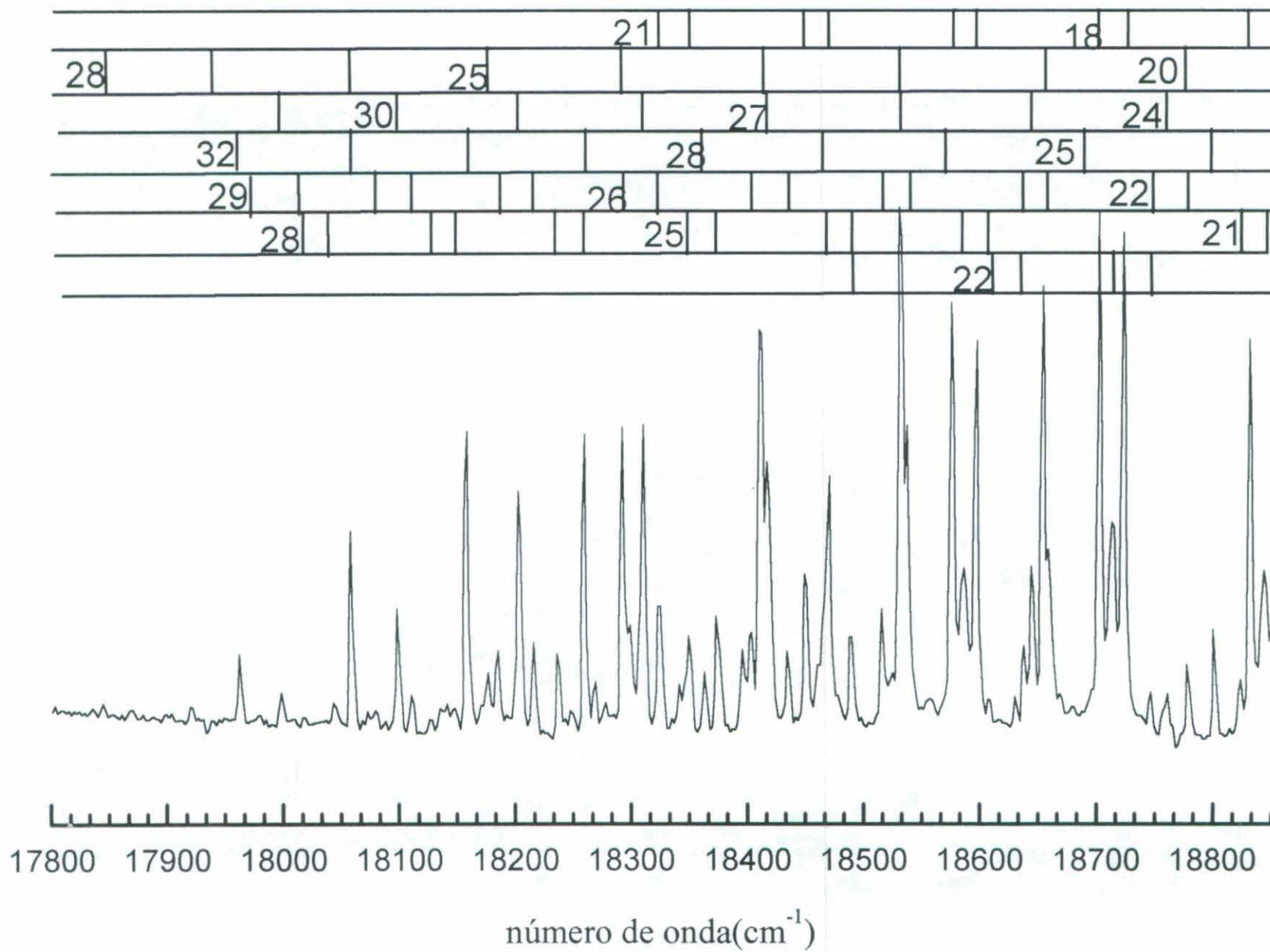
Excitación $v'J' \leftarrow v''J''$	$v'_{\min} - v'_{\max}$	$\Sigma q_{v',v''}$ obs.	I_{exp}	$B_{v',J' \leftarrow v'',J''} (x10^{-8})$ (cm ² .ergio.s ⁻¹)	$N_{v'',J''}/N_{0,0}$	$\tau_{v',J'} \text{ (ns)}$
9,38←1,37	0 - 22	1.0	muy intensa	1.83	39	7.02
14,46←4,47	1 - 28	-	Débil	2.25	18	7.10
14,81←3,80	2 - 29	-	Débil	1.84	13	7.17
15,65←4,66	2 - 28	-	Débil	2.05	14	7.14
12,36←3,36	0 - 28	1.0	Intensa	2.60	25	7.06
17,45←6,45	2 - 32	1.0	Media	1.27	11	7.14
18,63←6,63	2 - 33	0.997	Media	1.47	9	7.18
12,40←3,39	2 - 25	-	Débil	2.66	23	7.06

Tabla XXII









Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde
($v'=9$, $J'=38$) del estado $B^1\Pi_u$ del Na_2

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
0	21306.2	0,008	140,4	2,839	21282.7	0,008	132,89	0,014	0,01
1	21149.8	0,053	880,6	2,899	21126.4	0,052	852,88	0,052	0,061
2	20994.8	0,091	1482	2,96	20971.6	0,092	1485,3	0,08	0,104
3	20841.4	0,022	345,6	3,025	20818.3	0,024	384,33	0,016	0,026
4	20689.4	0,023	363,43	3,076	20666.5	0,021	325,33	0,019	0,024
5	20538.9	0,052	803,81	3,148	20516.1	0,054	833,58	0,045	0,057
6	20390.0	0,003	50,168	3,171	20367.4	0,002	32,105	0	0,003
7	20242.6	0,056	844,93	3,274	20220.1	0,057	859,1	0,052	0,06
8	20096.7	0,002	26,726	3,275	20074.4	-	12,915	0	0,001
9	19952.5	0,055	812,09	3,409	19930.3	0,057	835,23	0,056	0,058
10	19809.8	0,009	135,84	3,448	19787.7	0,007	101,34	0,014	0,008
11	19668.7	0,042	604,86	3,559	19646.8	0,046	656,38	0,042	0,044
12	19529.2	0,042	593,38	3,615	19507.5	0,039	539,91	0,038	0,04
13	19391.3	0,007	91,488	3,749	19369.8	0,009	129,04	0,01	0,008
14	19255.2	0,079	1086,7	3,787	19233.8	0,081	1106,1	0,079	0,077
15	19120.7	0,033	448,31	3,85	19099.5	0,029	386,57	0,04	0,029
16	18987.9	0,01	135,31	4,014	18966.8	0,014	184,11	0,017	0,011
17	18856.8	0,11	1460,5	4,066	18836.0	0,116	1539,8	0,112	0,105
18	18727.5	0,154	2031,3	4,158	18706.9	0,153	2016	0,143	0,142
19	18600.0	0,1	1307,8	4,261	18579.5	0,095	1247,6	0,113	0,09
20	18474.4	0,038	492,81	4,376	18454.0	0,035	454,31	0,045	0,033
21	18350.5	0,009	117,3	4,506	18330.4	0,008	104,48	0,01	0,008
22	18228.5	-	17,692	4,663	18208.6	-	15,157	0	0,001

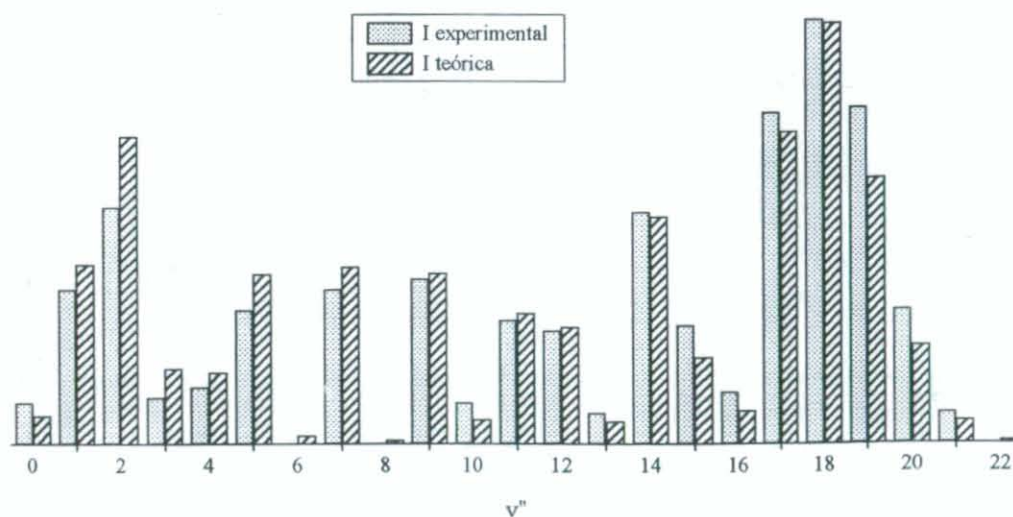


Figura 28

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde ($v'=12, J'=36$) del estado $B^1\Pi_u$ del Na_2

v''	ν (cm^{-1}) rama Q	q rama Q	$A_x(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama Q	r-centroide (\AA)	I exp	I teo
0	21614.7	-	11,928	2,715	0	-
1	21458.2	0,009	146,24	2,774	0,02	0,01
2	21303.2	0,039	657,72	2,833	0,046	0,046
3	21149.7	0,074	1223	2,893	0,076	0,086
4	20997.6	0,041	667,06	2,954	0,04	0,047
5	20847.1	-	10,186	2,99	0	-
6	20698.1	0,046	726,95	3,073	0,046	0,051
7	20550.6	0,016	255,5	3,146	0,02	0,018
8	20404.7	0,02	304,3	3,186	0,024	0,021
9	20260.3	0,034	517,43	3,267	0,026	0,037
10	20117.6	0,009	128,45	3,297	0,013	0,009
11	19976.4	0,041	596,97	3,396	0,033	0,042
12	19836.8	0,008	121,54	3,426	0,013	0,009
13	19698.9	0,039	563,77	3,537	0,036	0,04
14	19562.6	0,02	275,9	3,582	0,03	0,019
15	19428.1	0,025	350,77	3,696	0,025	0,025
16	19295.2	0,05	680,56	3,747	0,046	0,048
17	19164.1	0,001	16,412	3,978	0	0,001
18	19034.7	0,07	946,56	3,928	0,066	0,067
19	18907.1	0,039	522,32	3,99	0,046	0,037
20	18781.3	0,007	96,171	4,201	0,02	0,007
21	18657.4	0,11	1454,6	4,23	0,099	0,103
22	18535.3	0,159	2080,6	4,328	0,135	0,147
23	18415.2	0,099	1284	4,444	0,086	0,091
24	18297.0	0,034	437,74	4,578	0,04	0,031
25	18180.8	0,007	88,663	4,735	0,013	0,006
26	18066.6	-	10,783	4,928	0	-

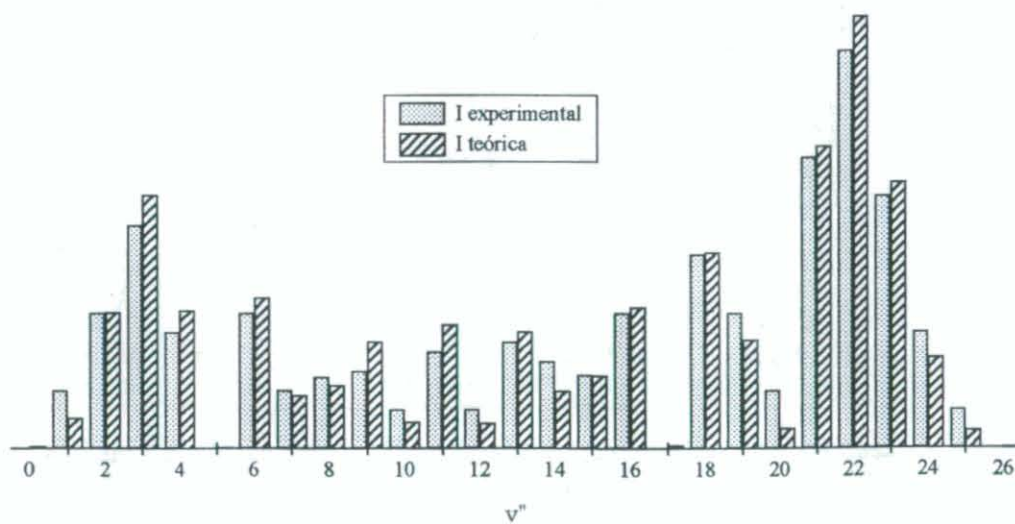


Figura 29

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde
($v'=17, J'=45$) del estado $B^1\Pi_u$ del Na_2

v''	ν (cm^{-1}) rama Q	q rama Q	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama Q	r-centroide (\AA)	I exp	I teo
0	22062.2	-	0,117	2,498	0	-
1	21906.4	-	3,148	2,586	0	-
2	21752.0	0,002	33,081	2,654	0,007	0,002
3	21599.2	0,011	182,07	2,716	0,014	0,013
4	21447.8	0,033	559,73	2,775	0,042	0,04
5	21298.0	0,055	915,72	2,833	0,061	0,065
6	21149.7	0,037	611,55	2,892	0,045	0,044
7	21002.9	0,001	20,61	2,957	0	0,001
8	20857.7	0,021	331,71	3,006	0,018	0,024
9	20714.1	0,032	509,21	3,069	0,029	0,036
10	20572.0	-	3,475	3,224	0	-
11	20431.6	0,028	432,84	3,181	0,016	0,031
12	20292.8	0,015	226,2	3,26	0,005	0,016
13	20155.7	0,011	165,31	3,287	0	0,012
14	20020.3	0,029	429,65	3,377	0,029	0,031
15	19886.5	0,003	36,577	3,374	0	0,003
16	19754.5	0,036	512,7	3,503	0,029	0,037
17	19624.2	-	7,127	3,418	0	-
18	19495.7	0,039	552,12	3,64	0,029	0,039
19	19369.0	-	11,208	3,578	0	-
20	19244.1	0,042	580,27	3,79	0,029	0,041
21	19121.1	0,006	74,01	3,8	0	0,005
22	19000.0	0,039	527,99	3,961	0,037	0,038
23	18880.8	0,027	360,32	4,001	0,036	0,026
24	18763.6	0,017	225,12	4,183	0,029	0,016
25	18648.4	0,076	1002,9	4,221	0,086	0,072
26	18535.3	0,007	96,249	4,211	0	0,007
27	18424.2	0,055	725,85	4,496	0,065	0,052
28	18315.3	0,17	2210,9	4,589	0,173	0,158
29	18208.6	0,14	1816,7	4,72	0,14	0,13
30	18104.1	0,054	694,86	4,878	0,065	0,05
31	18001.9	0,011	140,46	5,065	0,018	0,01
32	17902.0	0,001	15,004	5,309	0	0,001

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde
($v'=18$, $J'=63$) del estado $B^1\Pi_u$ del Na_2

v''	ν (cm^{-1}) rama Q	q rama Q	$A_x(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama Q	r-centroide (Å)	I exp	I teo
0	22051.3	-	0,075	2,514	0	-
1	21897.2	-	2,014	2,591	0	-
2	21744.7	0,001	21,913	2,657	0,007	0,002
3	21593.6	0,007	127,74	2,718	0,014	0,009
4	21444.1	0,025	427,94	2,777	0,041	0,031
5	21296.1	0,048	801,64	2,834	0,055	0,058
6	21149.7	0,043	700,69	2,891	0,048	0,05
7	21004.8	0,007	112,77	2,951	0,014	0,008
8	20861.6	0,009	144,93	3,002	0,007	0,01
9	20720.0	0,034	536,22	3,064	0,028	0,038
10	20579.9	0,007	105,52	3,138	0,014	0,008
11	20441.6	0,013	201,99	3,17	0,012	0,014
12	20304.9	0,028	417,86	3,245	0,028	0,03
13	20169.9	-	2,21	3,097	0	-
14	20036.6	0,031	456,32	3,359	0,028	0,033
15	19905.0	0,004	62,241	3,468	0	0,004
16	19775.2	0,025	359,5	3,479	0,021	0,026
17	19647.2	0,012	173,59	3,579	0,012	0,012
18	19521.1	0,021	288,8	3,608	0,021	0,021
19	19396.8	0,017	236,26	3,715	0,017	0,017
20	19274.4	0,022	298,83	3,749	0,034	0,021
21	19153.9	0,016	225,43	3,871	0,014	0,016
22	19035.3	0,031	420,38	3,903	0,028	0,03
23	18918.8	0,009	125,26	4,069	0,009	0,009
24	18804.3	0,052	691,48	4,085	0,052	0,05
25	18691.9	-	0,027	4,171	0	-
26	18581.6	0,067	877,56	4,299	0,055	0,063
27	18473.5	0,037	478,12	4,351	0,041	0,034
28	18367.6	0,016	212,47	4,618	0,034	0,015
29	18264.0	0,148	1919,6	4,667	0,121	0,138
30	18162.7	0,169	2195,5	4,798	0,152	0,158
31	18063.8	0,079	1028,6	4,958	0,062	0,074
32	17967.4	0,019	245,63	5,146	0,034	0,018
33	17873.5	0,002	32,389	5,361	0	0,002

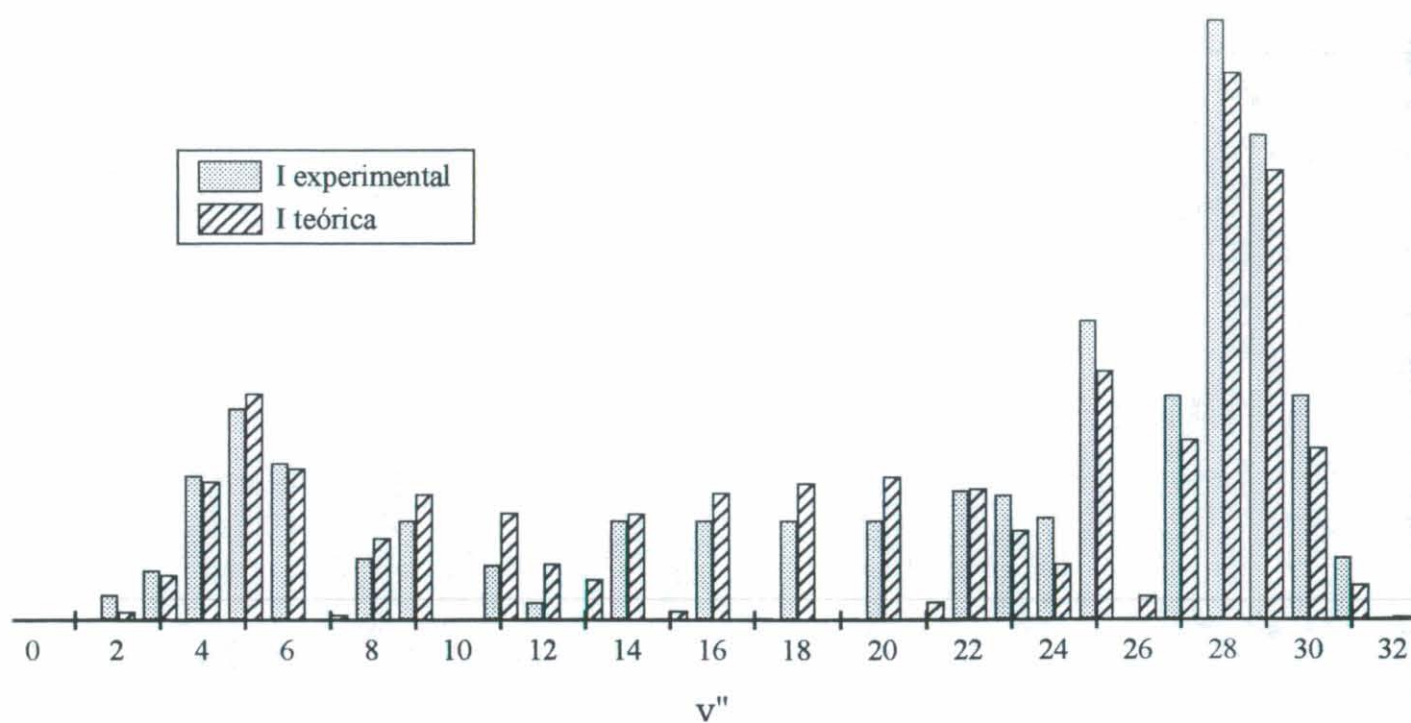


Figura 30 Intensidades relativas para la serie $\nu'=17, J'=45 \rightarrow \nu'', J''=45$

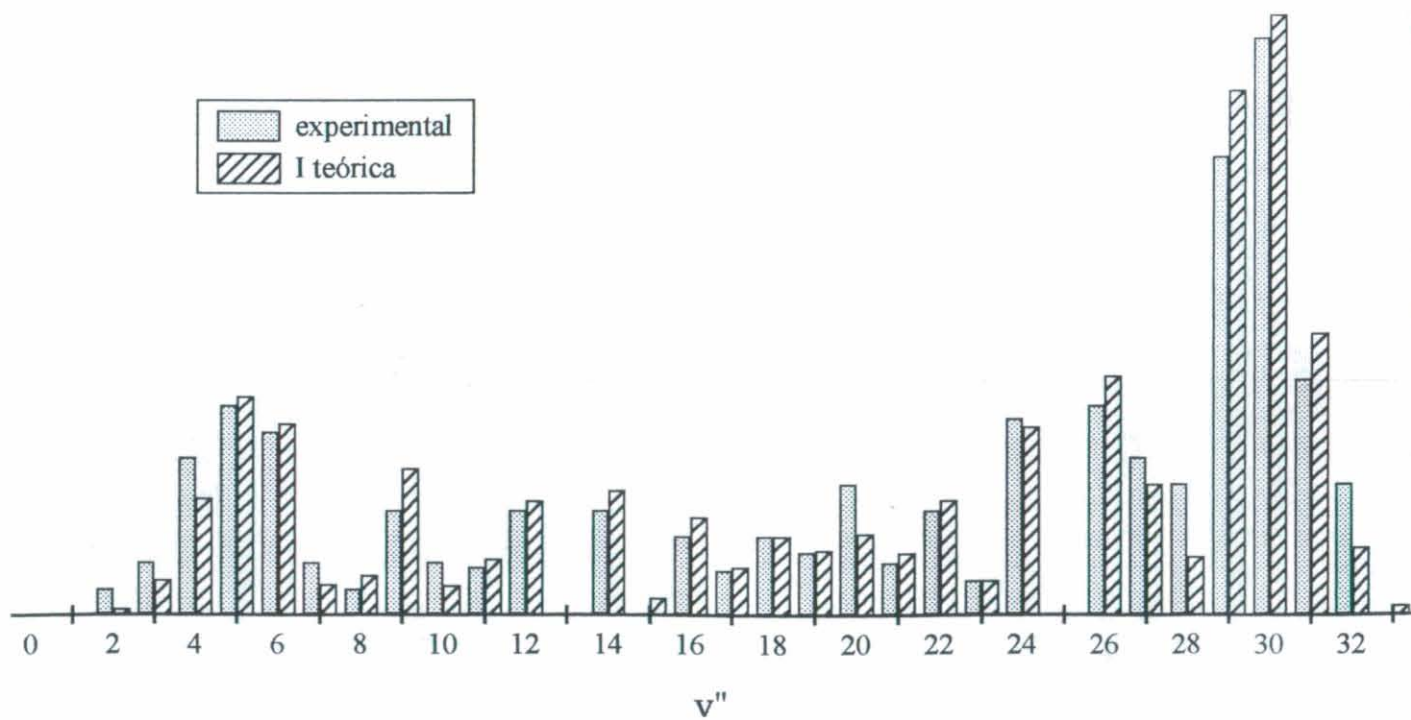


Figura 31 Intensidades relativas para la serie $\nu'=18, J'=63 \rightarrow \nu'', J''=63$

4.4 Línea láser de 5017 Å

Se registraron placas con tiempos de exposición entre 10s y 10min. La microdensitometría se realizó con la placa de 30s, como en todos los demás casos, utilizando un área rectangular de integración para obtener un promedio de las medidas.

Esta placa había sido analizada anteriormente por Demtröder y Stock²⁵ que habían asignado tres progresiones tipo R-P procedentes de $\nu=5$, para distintos niveles rotacionales. Junto a estas tres progresiones, se asignaron por primera vez otras 5, dos de ellas también progresiones R-P de intensidad media - alta y tres progresiones Q, una de ellas ($\nu=13$, $J'=31 \leftarrow \nu''=8$, $J''=131$) extremadamente débil. Un resumen de todas estas progresiones se presenta en la Tabla XXIII junto a los valores calculados de vidas medias y los valores experimentales encontrados en la bibliografía.

Se analizaron en detalle las 6 series más intensas y los resultados, que ya han sido publicados²⁷, se presentan en las páginas siguientes. La concordancia entre intensidad teórica y experimental relativa entre las serie es buena

En este análisis se puede apreciar claramente la influencia rotacional en las probabilidades de transición y en las intensidades para las tres series procedentes de $\nu=5$ (ver Figuras 32, 33 y 34). Al igual que en el caso de la línea de 4727 Å, se aprecia estructura satélite rotacional muy clara para los niveles vibracionales más bajos de la serie más intensa, debida a la fluorescencia de niveles rotacionales adyacentes al excitado con el láser, poblados por colisión, como la regla de selección que impide la combinación de estados simétricos y antisimétricos también se cumple para las transiciones por colisión, los niveles con $\Delta J' = \pm 1$ dan lugar a ramas R y P y los niveles con $\Delta J' = \pm 2$, dan lugar a ramas Q.

Excitación $\nu'J' \leftarrow \nu''J''$	$\nu''_{\min} - \nu''_{\max}$	$\Sigma q_{\nu',\nu''}$ obs.	I_{\exp}	$B_{\nu',J' - \nu'',J''} (x10^{-7})$ ($\text{cm}^2.\text{ergio.s}^{-1}$)	$N_{\nu',J'}/N_{0,0}$	$\tau_{\nu',J'} (\text{ns})$	$\tau_{\exp} (\text{ns})$
5,37 \leftarrow 6,38	0 - 15	0.996	Muy intensa	5.02	12.2	6.96	7.10
5,88 \leftarrow 5,87	0 - 15	0.995	Intensa	2.81	7.9	7.07	7.13
5,124 \leftarrow 3,125	0 - 16	0.999	media	4.21	2.5	7.21	7.38
0,42 \leftarrow 2,43	0 - 8	0.999	Muy intensa	2.54	32.91	6.89	-
14,68 \leftarrow 12,68	1 - 27	0.996	media	3.41	2.6	7.14	-
15,58 \leftarrow 13,58	2 - 28	0.994	débil	1.69	2.3	7.13	-
10,78 \leftarrow 9,77	0 - 22	0.995	media	3.94	4.1	7.11	-

Tabla XXIII

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde
($v'=5, J'=37$) del estado $B^1\Pi_u$ del Na_2

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
0	20864.7	0,104	1669,8	3,01	20841.8	0,102	1636,3	0,088	0,115
1	20708.2	0,092	1452,6	3,076	20685.5	0,095	1491,9	0,087	0,103
2	20553.2	0,013	201,47	3,126	20530.6	0,011	172,53	0,024	0,013
3	20399.7	0,076	1172	3,205	20377.2	0,079	1203,2	0,086	0,083
4	20247.7	0,018	266,22	3,255	20225.3	0,015	228,94	0,029	0,017
5	20097.1	0,051	759,04	3,344	20074.9	0,054	807,79	0,06	0,055
6	19948.1	0,056	815,71	3,402	19926.0	0,053	768	0,059	0,055
7	19800.6	0,006	81,46	3,518	19778.7	0,008	110,15	0,007	0,007
8	19654.7	0,089	1270,1	3,559	19632.9	0,091	1293,6	0,092	0,089
9	19510.4	0,045	627,95	3,624	19488.7	0,041	571,9	0,055	0,042
10	19367.6	0,005	67,535	3,768	19346.1	0,007	96,203	0,005	0,006
11	19226.4	0,098	1347,5	3,81	19205.1	0,104	1418,5	0,088	0,096
12	19086.8	0,158	2137,8	3,893	19065.7	0,158	2138,4	0,127	0,149
13	18948.9	0,117	1567,1	3,982	18927.9	0,114	1519,7	0,088	0,108
14	18812.7	0,053	701,31	4,078	18791.8	0,05	662,91	0,075	0,048
15	18678.1	0,016	211,34	4,182	18657.4	0,015	194,98	0,03	0,014

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde
($v'=5, J'=88$) del estado $B^1\Pi_u$ del Na_2

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
0	20664.0	0,112	1761,3	3,098	20612.5	0,108	1688,9	0,092	0,123
1	20513.3	0,072	1118,3	3,164	20462.1	0,079	1213,8	0,084	0,083
2	20364.1	0,026	402,84	3,215	20313.3	0,021	318,5	0,031	0,026
3	20216.5	0,06	898,41	3,293	20166.0	0,066	990,35	0,065	0,067
4	20070.4	0,034	504,21	3,346	20020.3	0,027	403,42	0,038	0,032
5	19926.0	0,031	453,31	3,436	19876.2	0,039	563,88	0,038	0,036
6	19783.2	0,071	1020,2	3,492	19733.7	0,066	937,29	0,07	0,07
7	19642.0	-	0,592	4,047	19592.9	0,001	17,901	0	-
8	19502.4	0,075	1059,2	3,65	19453.7	0,083	1153,9	0,085	0,079
9	19364.5	0,064	889,77	3,717	19316.2	0,056	767,18	0,069	0,059
10	19228.3	-	0,336	4,606	19180.4	0,001	18,515	0	-
11	19093.8	0,075	1013,6	3,906	19046.3	0,088	1187,8	0,081	0,078
12	18961.1	0,157	2102	3,987	18913.9	0,16	2139,8	0,118	0,151
13	18830.1	0,133	1762,1	4,079	18783.4	0,126	1659	0,117	0,121
14	18701.0	0,065	857,77	4,177	18654.6	0,058	758,22	0,078	0,057
15	18573.6	0,021	273,19	4,285	18527.7	0,017	227,57	0,036	0,018

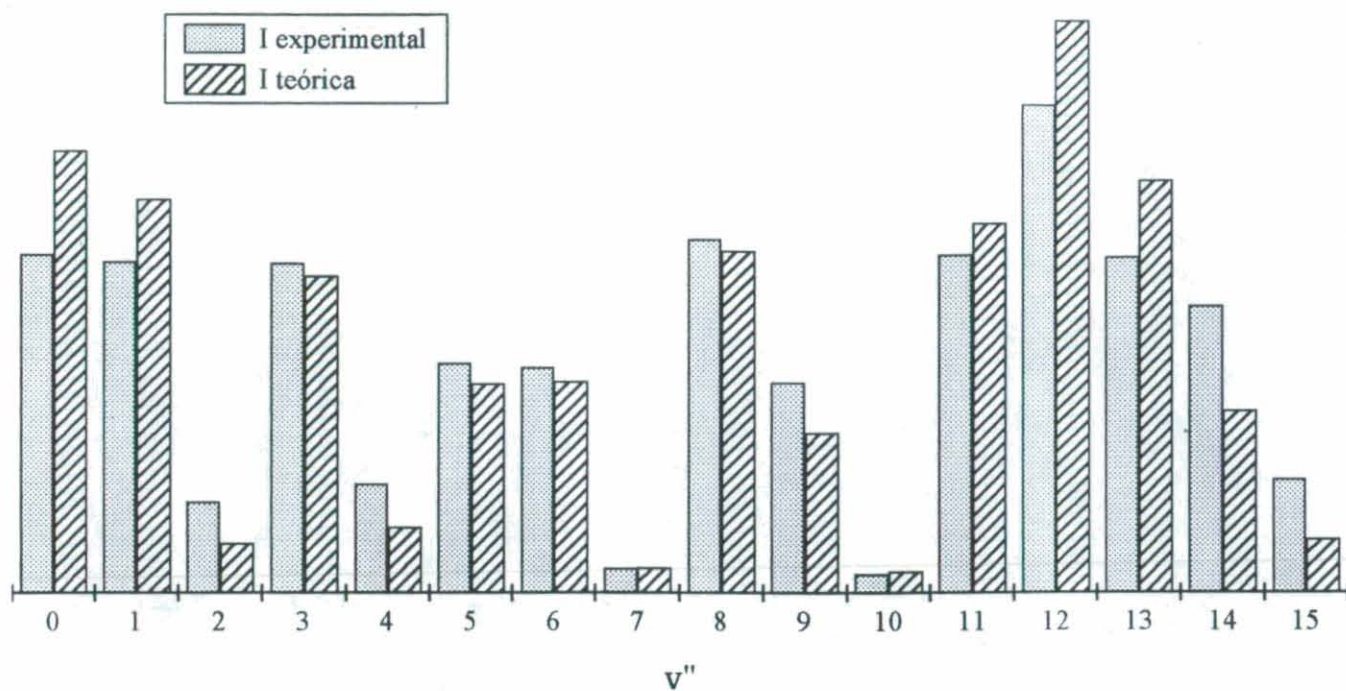


Figura 32 Intensidades relativas para la serie $v'=5, J'=37 \rightarrow v'', J''=36,38$ (media)

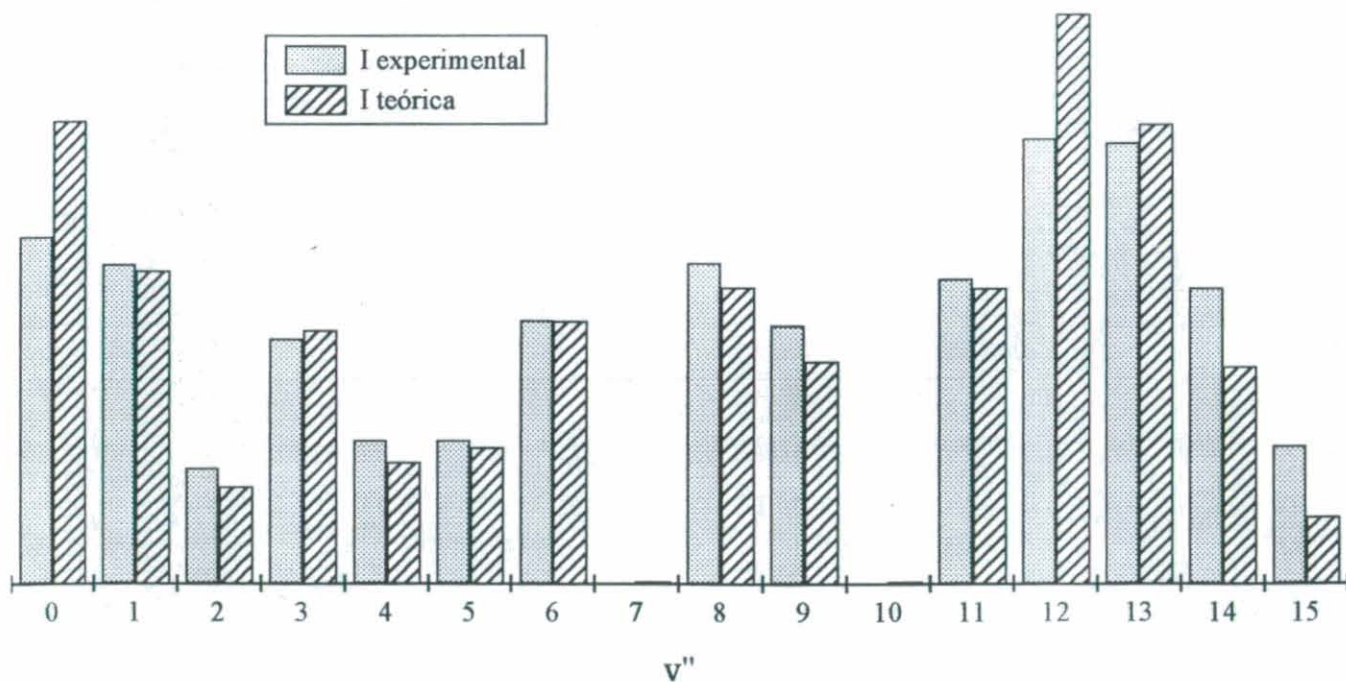


Figura 33 Intensidades relativas para la serie $v'=5, J'=88 \rightarrow v'', J''=87,89$ (media)

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde ($v'=5$, $J'=124$) del estado $B^1\Pi_u$ del Na_2

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (Å)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
0	20418.0	0.12	1844.7	3.205	20349.6	0.115	1757.1	0.133	0.131
1	20274.7	0.049	746.99	3.273	20206.7	0.058	874.26	0.06	0.059
2	20132.9	0.044	662.23	3.325	20065.5	0.036	537.05	0.041	0.043
3	19992.9	0.036	532.83	3.405	19925.9	0.046	666.92	0.041	0.043
4	19854.5	0.055	797.13	3.459	19788.0	0.046	667.5	0.049	0.053
5	19717.8	0.01	137.98	3.557	19651.9	0.017	246.69	0	0.014
6	19582.9	0.078	1108.2	3.604	19517.5	0.077	1074.6	0.082	0.079
7	19449.7	0.007	95.767	3.644	19384.9	0.002	27.35	0.008	0.004
8	19318.3	0.048	665.64	3.767	19254.0	0.061	837.19	0.065	0.054
9	19188.7	0.084	1143	3.833	19125.0	0.076	1029	0.093	0.079
10	19061.0	0.007	89.661	3.869	18997.9	0.002	19.847	0.008	0.004
11	18935.2	0.043	578.57	4.03	18872.7	0.061	811.26	0.061	0.05
12	18811.3	0.146	1947.7	4.108	18749.4	0.157	2077.9	0.139	0.146
13	18689.4	0.152	2005.7	4.2	18628.1	0.144	1889.3	0.136	0.141
14	18569.5	0.084	1105.7	4.303	18508.8	0.073	945.67	0.068	0.074
15	18451.6	0.029	378.14	4.417	18391.6	0.023	295.19	0.016	0.024

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde ($v'=0$, $J'=42$) del estado $B^1\Pi_u$ del Na_2

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (Å)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
0	20262.5	0,06	906,94	3,266	20236.6	0,062	935,08	0,064	0,063
1	20106.4	0,188	2798,4	3,335	20080.6	0,192	2847,4	0,181	0,195
2	19951.7	0,271	3976	3,407	19926.1	0,274	3992,7	0,249	0,275
3	19798.5	0,24	3462,4	3,482	19773.1	0,239	3429,4	0,217	0,237
4	19646.8	0,146	2076,8	3,559	19621.6	0,143	2027,9	0,127	0,141
5	19496.7	0,065	912,46	3,639	19471.6	0,063	877,81	0,074	0,062
6	19348.0	0,022	305,35	3,723	19323.1	0,021	289,26	0,049	0,02
7	19200.9	0,006	79,96	3,811	19176.2	0,005	74,544	0,024	0,005
8	19055.4	0.001	16,731	3,902	19030.8	0.001	15,343	0,014	0,001

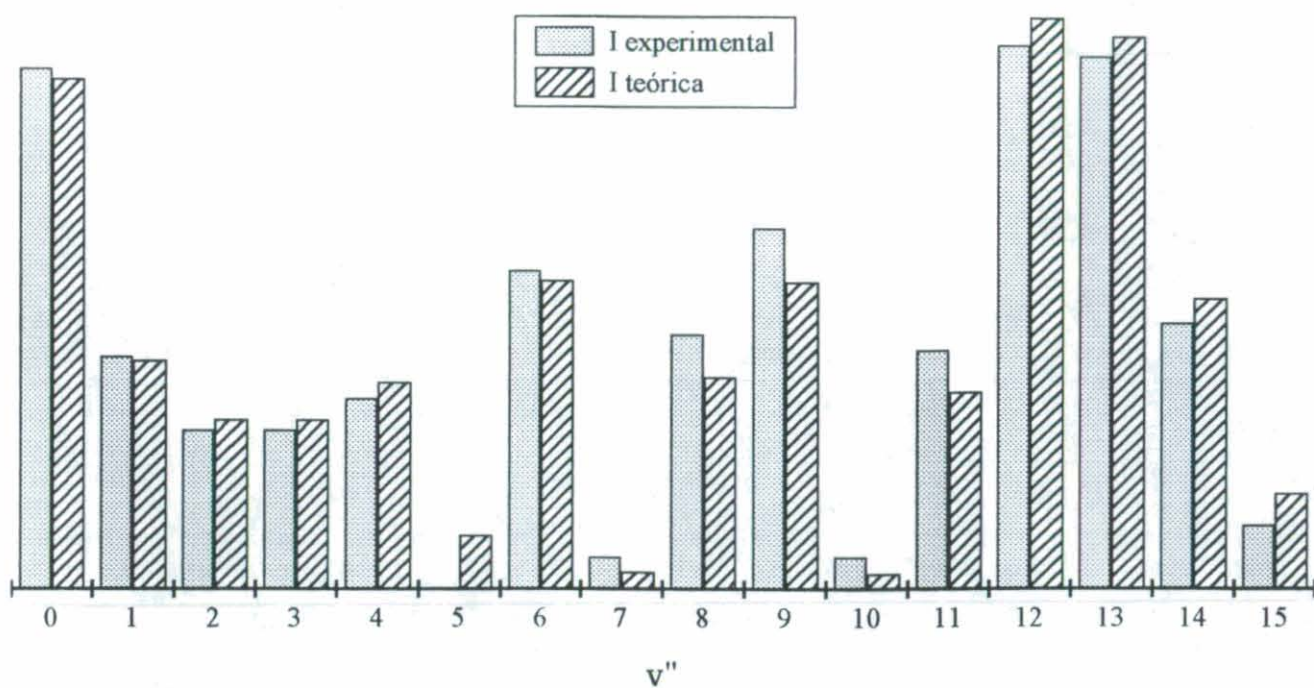


Figura 34 Intensidades relativas para la serie $\nu'=5, J'=124 \rightarrow \nu'', J''=123, 125$ (media)

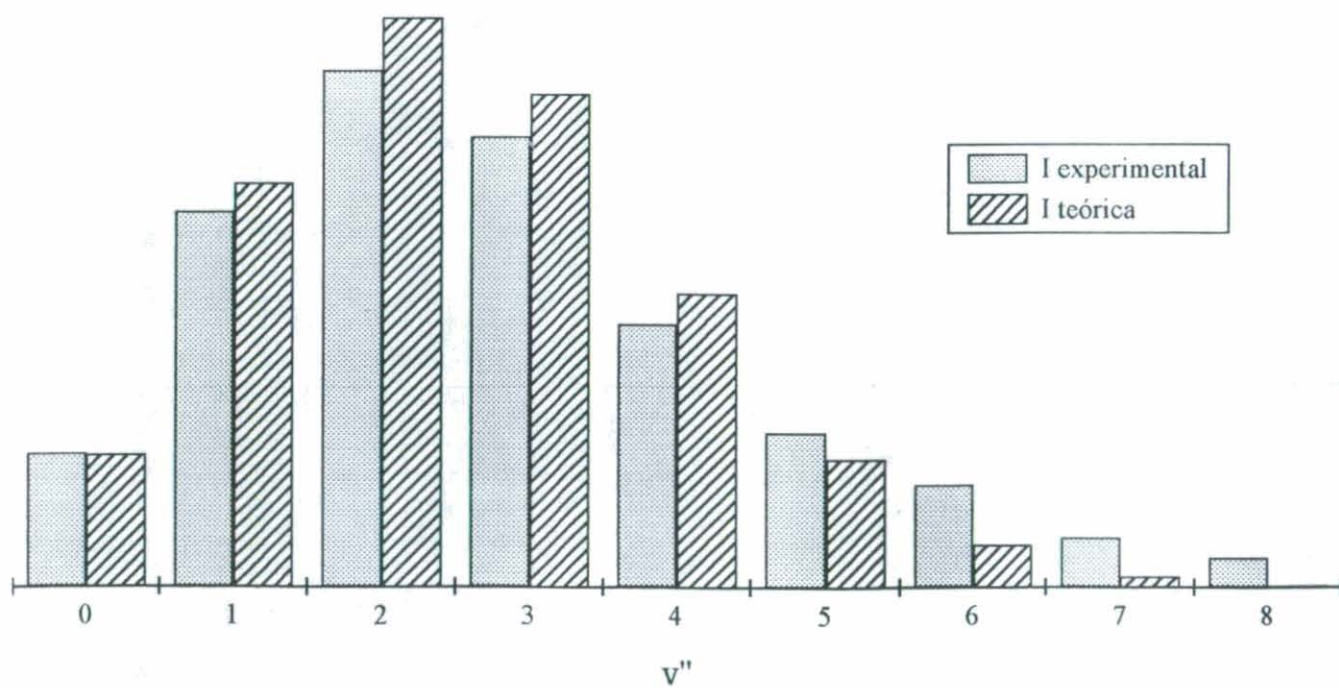


Figura 35 Intensidades relativas para la serie $\nu'=0, J'=42 \rightarrow \nu'', J''=41, 43$ (media)

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde ($v'=14, J'=68$) del estado $B^1\Pi_u$ del Na_2

v''	ν (cm^{-1}) rama Q	q rama Q	$A_x(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama Q	r-centroide (\AA)	I exp	I teo
1	21511.1	0,003	47,909	2,755	0,002	0,003
2	21359.1	0,017	284,48	2,813	0,023	0,02
3	21208.7	0,049	805,31	2,87	0,056	0,058
4	21059.8	0,061	1001,4	2,928	0,071	0,072
5	20912.5	0,018	292,01	2,99	0,025	0,021
6	20766.7	0,006	102,2	3,037	0,016	0,007
7	20622.5	0,043	666,38	3,105	0,053	0,048
8	20479.9	0,007	114,14	3,184	0,012	0,008
9	20338.9	0,022	336,39	3,216	0,034	0,024
10	20199.6	0,027	407,58	3,296	0,024	0,029
11	20061.9	0,007	102,77	3,319	0,008	0,007
12	19926.0	0,037	543,83	3,419	0,034	0,039
13	19791.7	0,002	35,431	3,422	0	0,003
14	19659.1	0,041	585,86	3,554	0,04	0,042
15	19528.3	0,003	44,656	3,563	0,009	0,003
16	19399.3	0,042	579,38	3,701	0,042	0,041
17	19272.1	0,012	158,32	3,736	0,011	0,011
18	19146.7	0,032	438,15	3,865	0,036	0,031
19	19023.3	0,039	520,12	3,913	0,044	0,037
20	18901.7	0,007	89,716	4,096	0,006	0,006
21	18782.0	0,076	1009,3	4,113	0,073	0,072
22	18664.4	0,022	290,05	4,159	0,033	0,021
23	18548.8	0,026	340,45	4,379	0,03	0,024
24	18435.2	0,145	1895,7	4,447	0,116	0,136
25	18323.7	0,157	2034,4	4,562	0,114	0,146
26	18214.4	0,076	984,39	4,699	0,074	0,07
27	18107.3	0,02	254,91	4,863	0,015	0,018

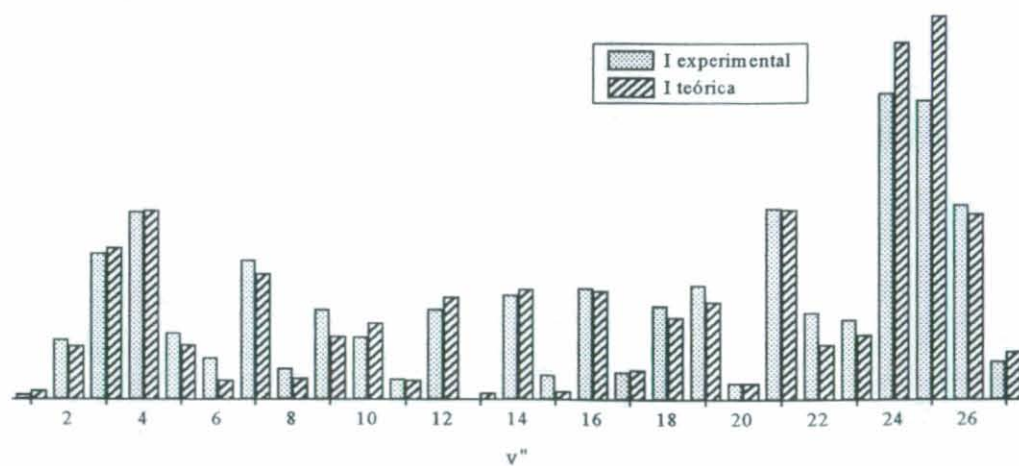


Figura 36

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde ($v'=15, J'=58$) del estado $B^1\Pi_u$ del Na_2

v''	ν (cm^{-1}) rama Q	q rama Q	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama Q	r-centroide (\AA)	I exp	I teo
1	21660.6	1E-3	20,05	2,694	0	0,001
2	21507.5	0,009	147,15	2,754	0,031	0,011
3	21355.8	0,032	541,84	2,813	0,028	0,039
4	21205.8	0,06	991,89	2,87	0,064	0,071
5	21057.2	0,043	702,29	2,929	0,009	0,05
6	20910.2	1E-3	21,775	2,998	0	0,002
7	20764.7	0,025	396,62	3,044	0,021	0,028
8	20620.9	0,033	517,52	3,109	0,037	0,037
9	20478.6	-	2,954	3,036	0,018	-
10	20338.0	0,036	552,69	3,224	0,034	0,04
11	20199.0	0,008	113,13	3,314	0,009	0,008
12	20061.6	0,025	367,74	3,34	0,031	0,026
13	19925.9	0,019	277,66	3,431	0,015	0,02
14	19792.0	0,018	257,82	3,463	0,012	0,018
15	19659.7	0,025	349,96	3,563	0,018	0,025
16	19529.2	0,019	267,58	3,601	0,021	0,019
17	19400.5	0,023	315,64	3,712	0,037	0,023
18	19273.6	0,031	420,36	3,755	0,049	0,03
19	19148.6	0,011	155,39	3,887	0,034	0,011
20	19025.4	0,053	719,58	3,922	0,076	0,052
21	18904.1	-	0,391	2,856	0	-
22	18784.7	0,064	843,1	4,12	0,095	0,06
23	18667.4	0,045	587	4,179	0,07	0,042
24	18552.0	0,006	85,507	4,444	0,015	0,006
25	18438.7	0,12	1559,8	4,45	0,086	0,112
26	18327.6	0,168	2175,9	4,561	0,11	0,156
27	18218.5	0,094	1223,2	4,697	0,067	0,088
28	18111.7	0,027	354,69	4,86	0,012	0,025

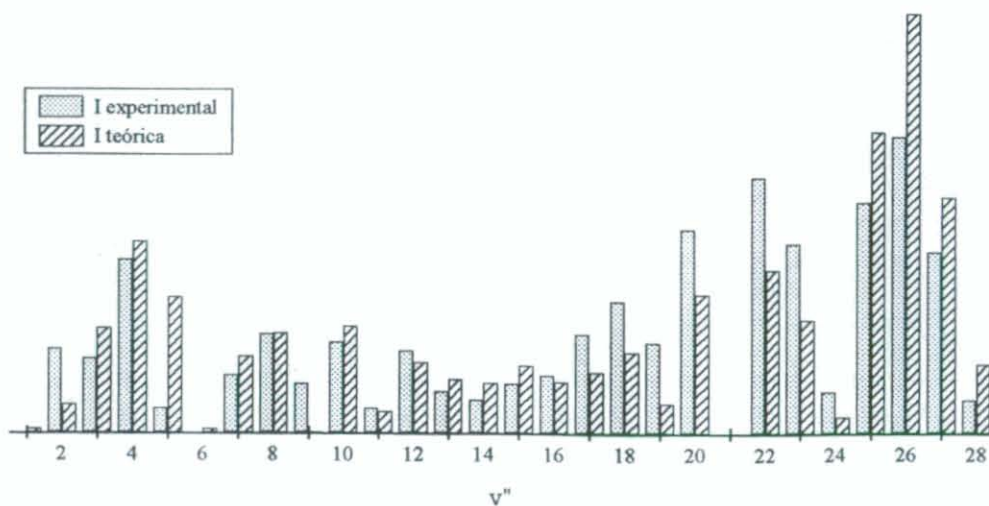


Figura 37

5. Análisis de placas de Te₂

Se registraron placas para muestras de Te₂ con las líneas láser de excitación de 4579, 4727, 4765, 4880, 4966 y 5017 Å del láser de Ar⁺. Los espectros se realizaron utilizando el prisma como elemento dispersivo para tiempos de exposición entre 3 y 30 minutos y con la red de difracción, mucho menos luminosa, los tiempos de exposición oscilaron entre una y tres horas. La presión de vapor del Te₂ para el rango de temperaturas de trabajo (550-700°C) esta entre 6 y 12 Torr

Dado que el valor de la constante de vibración armónica para el estado fundamental del Te₂ ($\omega_e'' = 247.4 \text{ cm}^{-1}$) es mucho mayor que para el estado fundamental del Na₂ ($\omega_e'' = 159.1 \text{ cm}^{-1}$), en los espectros de red del Te₂ para las placas fotográficas utilizadas sólo se registran de 12 a 14 bandas, por lo que, salvo para series con $v'=0-1$, para observar la progresión completa es necesario recurrir a los espectros de prisma.

En la figura 38 aparece una representación de la población relativa para los estados vibrorrotacionales del estado fundamental, según la distribución de Boltzman, calculados para la molécula de ¹³⁰⁻¹³⁰Te₂ a 600°C. Esta distribución presenta un máximo para $v''=0$, $J''=91$. La distribución no varía apreciablemente para las distintas especies isotópicas.

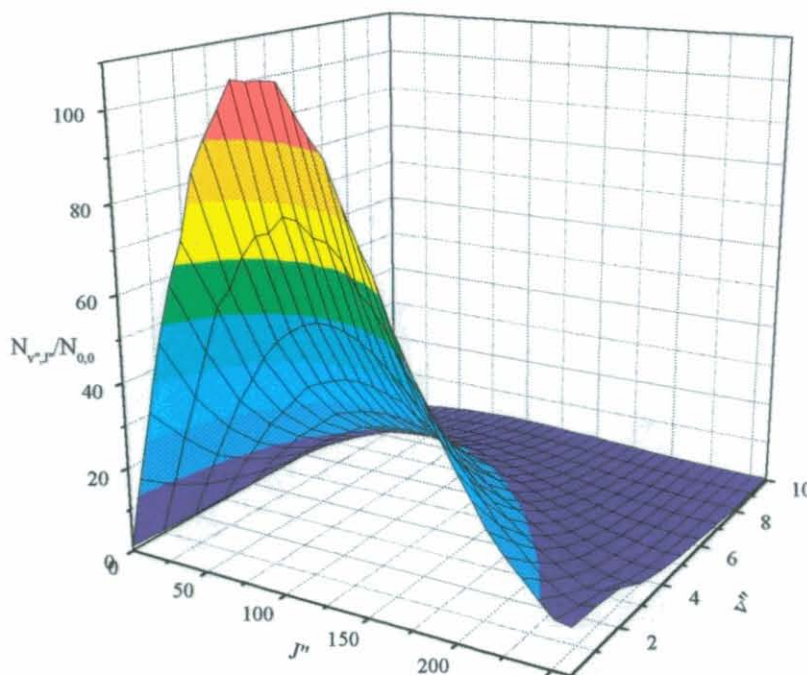


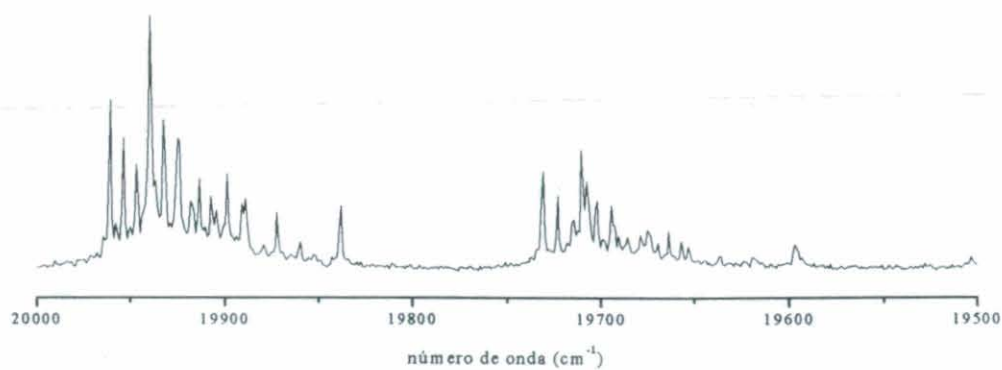
Figura 38. Relación de poblaciones para el estado fundamental del Te₂ a 600°C

5.1 Línea láser de 4579 Å

La línea de 4579 Å (1.5W) es la de mayor energía del láser de Ar^+ utilizada para la obtención de espectros de Te_2 . Debido a ello, es susceptible de producir transiciones al estado B desde estados vibracionales muy bajos del estado fundamental, donde la población relativa es apreciablemente alta $G''(1) < G'(0) + \tilde{\nu}_{\text{laser}} - Te < G''(2)$.

Se obtuvieron espectros de fluorescencia con red para tiempos de exposición de una hora y de prisma con tiempos de exposición entre 1 y 10 minutos.

El aspecto de los espectros para esta línea difiere del aspecto característico para las demás líneas de excitación utilizadas, como se muestra en la densitometría parcial:



Si bien en la mayoría de los espectros de telurio, como se muestra en densitometrías posteriores suele aparecer una estructura simétrica en torno a un máximo en el centro de la banda debido a las múltiples coincidencias de líneas, las bandas vibracionales para esta línea de excitación no muestran este aspecto simétrico, sino que tienden a prolongarse hacia el rojo. Estas líneas no parecen proceder de ninguna serie de fluorescencia debida al sistema B-X. En la bibliografía aparecen múltiples asignaciones para transiciones del sistema A-X. El estado $A0_v^+$ está unos 3500 cm^{-1} por debajo del estado B y, aunque las series de fluorescencia procedentes de este estado, también pueden ser excitadas por el láser de Ar^+ , estas transiciones no son en general visibles en nuestros espectros debido a que las probabilidades de transición son mucho menores que para el estado B (la vida media para los niveles vibracionales más bajos está en el rango de los μs , según el estudio de vidas medias publicado por Martínez¹⁸ y colaboradores). Sin embargo, los mismos autores apuntan que la vida media para este estado podría disminuir bruscamente para los estados vibracionales más altos debido a

perturbaciones del estado B. Esta posibilidad requeriría ser analizada con mayor detalle en estudios posteriores.

En la tabla XXIV se resumen las siete progresiones asignadas para el sistema B-X. De estas, una de las más intensas y la más débil no habían sido asignadas previamente. Las demás aparecen asignadas en la bibliografía por L.Poyato²⁸ y Vergés⁹, aunque su intensidad no había sido analizada. En las páginas posteriores se muestra un análisis detallado de intensidades para las 5 series más intensas

Especie	Excitación		$\Sigma q_{v',v''}$	I_{exp}	$B_{v',J'-v'',J''}(x10^{-7})$	$N_{v'',J''}/N_{0,0}$	$\tau_{v',J'}(ns)$
	$v' - v''$		obs.		(cm ² .ergio.s ⁻¹)		
128-128	5 - 4	P(136)	0.931	muy intensa	2.26	20.47	78.1
130-128	4 - 3	R(183)	0.378	Débil	2.02	16.41	79.3
128-128	5 - 4	R(134)	0.931	Media	1.20	10.1	78.1
130-130	3 - 3	P(100)	0.910	Intensa	1.32	36.81	76.2
130-128	5 - 4	P(138)	0.916	muy intensa	2.29	21.13	78.1
130-126	3 - 3	R(107)	0.930	intensa	1.38	36.44	76.5
126-126	8 - 6	P(124)	0.198	débil	1.07	10.57	79.7

Tabla XXIV

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde ($v'=5$, $J'=137$) del estado $B0_u^+$ del $^{130-128}\text{Te}_2$

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
3	22095.1	0.069	144.66	2.681	22073.4	0.069	144.54	0.223	0.228
4	21853.2	0.06	120.72	2.692	21831.6	0.06	119.89	0.224	0.19
5	21612.4	0.019	36.148	2.704	21590.8	0.018	35.358	0.067	0.056
6	21372.6	-	1.187	2.722	21351.0	-	1.342	0	0.002
7	21133.9	0.027	49.66	2.729	21112.4	0.028	50.192	0.074	0.079
8	20896.2	0.046	80.413	2.74	20874.8	0.046	80.12	0.106	0.127
9	20659.6	0.022	36.744	2.752	20638.3	0.021	35.968	0.058	0.057
10	20424.1	-	0.016	2.714	20402.8	-	0.002	0	-
11	20189.7	0.02	30.43	2.778	20168.4	0.02	30.987	0.034	0.048
12	19956.3	0.042	62.618	2.789	19935.1	0.042	62.524	0.098	0.098
13	19724.1	0.025	36.425	2.801	19702.9	0.025	35.714	0.04	0.057
14	19492.9	-	1.313	2.808	19471.8	-	1.134	0	0.002
15	19262.8	0.013	16.724	2.829	19241.8	0.013	17.234	0.022	0.027
16	19033.8	0.039	50.445	2.841	19012.8	0.04	50.62	0.056	0.079
17	18805.9	0.036	44.285	2.853	18785.0	0.035	43.727	0.056	0.069
18	18579.0	0.009	10.429	2.865	18558.2	0.008	9.946	0.019	0.016
19	18353.3	0.002	2.106	2.886	18332.5	0.002	2.331	0	0.003
20	18128.7	0.026	28.902	2.895	18107.9	0.027	29.389	0.035	0.046
21	17905.2	0.048	50.749	2.908	17884.5	0.048	50.736	0.06	0.08
22	17682.7	0.039	39.693	2.921	17662.1	0.039	39.145	0.068	0.062
23	17461.4	0.012	11.98	2.934	17440.9	0.012	11.505	0.019	0.018
24	17241.2	-	0.094	2.977	17220.7	-	0.144	0	-
25	17022.2	0.017	15.101	2.966	17001.7	0.017	15.549	0.032	0.024
26	16804.2	0.049	42.062	2.98	16783.8	0.05	42.467	0.065	0.066
27	16587.4	0.074	60.571	2.995	16567.1	0.074	60.628	0.103	0.095
28	16371.7	0.079	61.853	3.01	16351.4	0.079	61.563	0.104	0.097
29	16157.1	0.066	49.925	3.025	16136.9	0.066	49.475	0.099	0.078
30	15943.7	0.047	33.563	3.041	15923.5	0.046	33.137	0.074	0.052
31	15731.4	0.028	19.368	3.056	15711.3	0.028	19.059	0.051	0.03

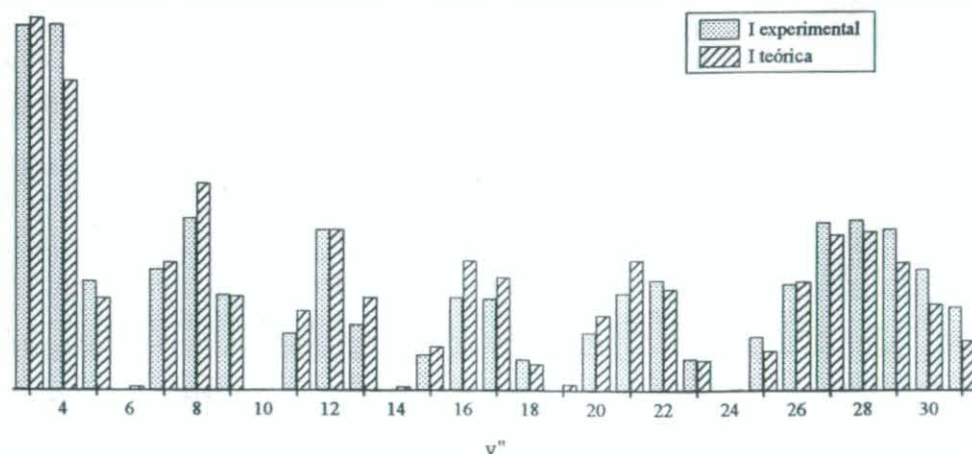


Figura 39

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde
($v'=3$, $J'=108$) del estado $B0_u^+$ del $^{130-126}\text{Te}_2$

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
2	22075.7	0,013	26,772	2,682	22058.4	0,013	26,909	0,038	0,037
3	21831.1	0,035	71,211	2,694	21813.8	0,036	71,436	0,115	0,099
4	21587.5	0,065	124,83	2,706	21570.3	0,065	124,94	0,17	0,173
5	21345.0	0,078	145,86	2,718	21327.8	0,078	145,55	0,201	0,202
6	21103.4	0,059	105,5	2,729	21086.4	0,058	104,78	0,154	0,146
7	20863.2	0,02	34,117	2,741	20846.1	0,019	33,517	0,045	0,047
8	20623.9	-	1E-3	2,818	20606.8	-	0,008	0	-
9	20385.7	0,019	29,996	2,768	20368.7	0,019	30,425	0,042	0,042
10	20148.6	0,049	75,492	2,779	20131.6	0,049	75,648	0,114	0,105
11	19912.5	0,051	75,258	2,792	19895.6	0,05	74,823	0,083	0,104
12	19677.6	0,022	31,721	2,804	19660.7	0,022	31,151	0,038	0,044
13	19443.7	-	0,648	2,808	19426.9	-	0,557	0	-
14	19210.9	0,012	16,447	2,832	19194.1	0,013	16,827	0,03	0,023
15	18979.2	0,043	54,341	2,844	18962.5	0,043	54,628	0,069	0,075
16	18748.6	0,056	68,094	2,857	18731.9	0,056	67,883	0,092	0,094
17	18519.1	0,038	44,544	2,87	18502.5	0,038	44,013	0,074	0,061
18	18290.7	0,01	11,1	2,882	18274.1	0,01	10,741	0	0,015
19	18063.4	-	0,525	2,908	18046.9	-	0,606	0	-
20	17837.3	0,019	20,012	2,913	17820.7	0,02	20,39	0,03	0,028
21	17612.2	0,052	51,886	2,927	17595.7	0,052	52,218	0,077	0,072
22	17388.2	0,078	74,24	2,941	17371.8	0,078	74,289	0,092	0,102
23	17165.4	0,084	77,18	2,955	17149.0	0,084	76,938	0,096	0,106
24	16943.7	0,073	64,304	2,97	16927.3	0,073	63,91	0,084	0,088
25	16723.1	0,053	45,038	2,985	16706.8	0,053	44,647	0,083	0,062

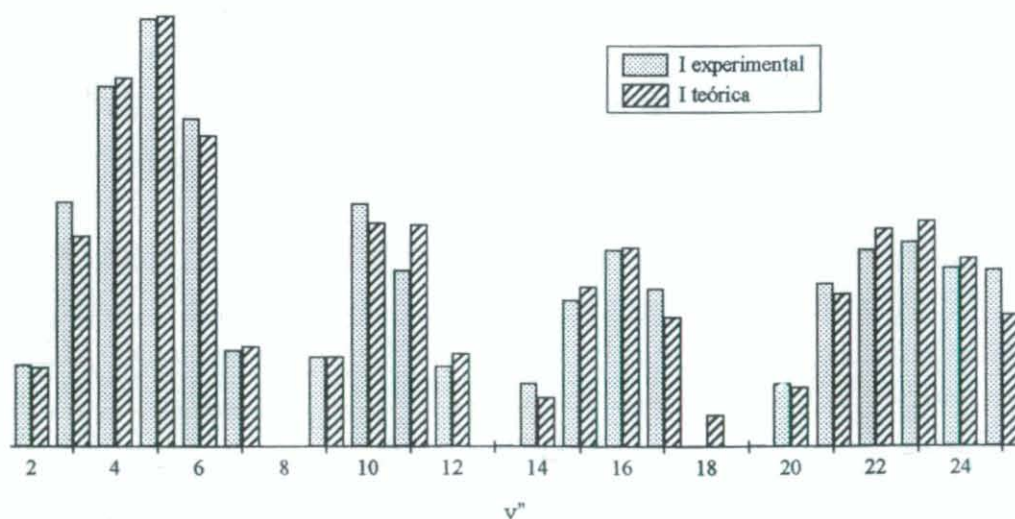


Figura 40

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde ($v'=5$, $J'=135$) del estado BO_u^+ del $^{128-128}\text{Te}_2$

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp Media	I teo media
3	22098.1	0.07	145.74	2.681	22076.5	0.07	145.61	0,293	0,296
4	21855.2	0.059	119.11	2.692	21833.7	0.059	118.28	0,263	0,241
5	21613.4	0.017	33.815	2.704	21592.0	0.017	33.05	0,088	0,068
6	21372.7	-	1.778	2.721	21351.3	-	1.964	0	0,004
7	21133.0	0.029	52.013	2.729	21111.7	0.029	52.528	0,089	0,106
8	20894.4	0.046	80.186	2.74	20873.2	0.046	79.857	0,139	0,162
9	20656.9	0.021	34.428	2.752	20635.7	0.02	33.667	0,077	0,069
10	20420.5	-	0.022	2.808	20399.4	-	0.051	0	-
11	20185.2	0.021	32.7	2.778	20164.1	0.021	33.248	0,066	0,067
12	19950.9	0.042	62.885	2.79	19929.9	0.042	62.747	0,093	0,097
13	19717.8	0.024	34.292	2.802	19696.8	0.023	33.584	0,044	0,053
14	19485.7	-	0.748	2.807	19464.8	-	0.615	0	0,001
15	19254.7	0.014	18.722	2.829	19233.9	0.014	19.24	0,032	0,029
16	19024.9	0.04	51.539	2.841	19004.1	0.04	51.67	0,066	0,08
17	18796.1	0.035	42.73	2.854	18775.3	0.034	42.153	0,063	0,066
18	18568.4	0.007	8.854	2.865	18547.7	0.007	8.407	0,02	0,013
19	18341.9	0.003	2.984	2.886	18321.2	0.003	3.245	0	0,005
20	18116.4	0.028	30.936	2.896	18095.8	0.029	31.408	0,039	0,048
21	17892.1	0.049	51.178	2.909	17871.5	0.049	51.123	0,062	0,079
22	17668.8	0.038	38.109	2.922	17648.4	0.037	37.547	0,058	0,059
23	17446.7	0.011	10.424	2.934	17426.3	0.01	9.979	0,02	0,016
24	17225.7	-	0.325	2.966	17205.4	-	0.412	0	-
25	17005.9	0.019	16.899	2.967	16985.6	0.02	17.356	0,032	0,027
26	16787.2	0.052	43.949	2.981	16766.9	0.052	44.332	0,075	0,068
27	16569.6	0.075	61.374	2.996	16549.4	0.075	61.401	0,098	0,095
28	16353.1	0.078	61.416	3.011	16333.0	0.078	61.109	0,09	0,095
29	16137.8	0.065	48.794	3.026	16117.7	0.065	48.342	0,081	0,075
30	15923.6	0.045	32.361	3.042	15903.6	0.045	31.945	0,061	0,05
31	15710.6	0.027	18.447	3.058	15690.7	0.027	18.15	0,039	0,028
32	15498.7	0.014	9.211	3.074	15478.8	0.014	9.035	0,027	0,014

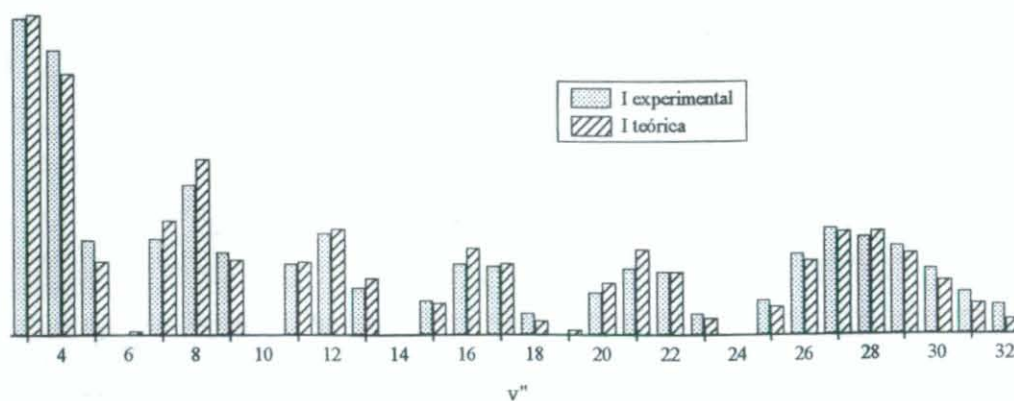


Figura 41

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde
($v'=3$, $J'=99$) del estado $B0_u^+$ del $^{130-130}\text{Te}_2$

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
3	21847.4	0,034	69,009	2,693	21831.7	0,034	69,213	0,121	0,099
4	21605.4	0,063	122,67	2,705	21589.9	0,063	122,78	0,161	0,176
5	21364.6	0,078	145,98	2,717	21349.1	0,078	145,72	0,163	0,21
6	21124.8	0,06	108,63	2,728	21109.3	0,06	108	0,16	0,156
7	20886.1	0,022	37,538	2,74	20870.6	0,021	36,974	0,061	0,054
8	20648.4	-	0,097	2,735	20633.0	-	0,068	0	-
9	20411.7	0,017	26,967	2,766	20396.4	0,017	27,349	0,061	0,039
10	20176.2	0,047	73,481	2,778	20160.9	0,048	73,656	0,104	0,106
11	19941.7	0,051	77,037	2,79	19926.4	0,051	76,673	0,112	0,11
12	19708.3	0,024	35,072	2,802	19693.0	0,024	34,544	0,058	0,05
13	19475.9	0,001	1,4	2,81	19460.7	-	1,277	0	0,002
14	19244.6	0,01	13,838	2,83	19229.5	0,011	14,165	0,039	0,021
15	19014.4	0,04	51,688	2,842	18999.3	0,041	51,975	0,087	0,079
16	18785.3	0,056	68,516	2,855	18770.2	0,056	68,363	0,093	0,104
17	18557.2	0,04	47,516	2,867	18542.2	0,04	47,044	0,059	0,072
18	18330.3	0,012	13,512	2,88	18315.3	0,012	13,157	0,028	0,02
19	18104.4	-	0,121	2,917	18089.4	-	0,158	0	-
20	17879.6	0,016	17,235	2,911	17864.7	0,017	17,565	0,03	0,026
21	17655.9	0,049	48,887	2,924	17641.0	0,049	49,205	0,082	0,075
22	17433.3	0,075	72,841	2,938	17418.4	0,076	72,916	0,096	0,111
23	17211.8	0,084	77,795	2,952	17197.0	0,084	77,599	0,103	0,118
24	16991.3	0,075	66,215	2,966	16976.6	0,074	65,866	0,09	0,1
25	16772.0	0,056	47,245	2,981	16757.3	0,055	46,885	0,093	0,072

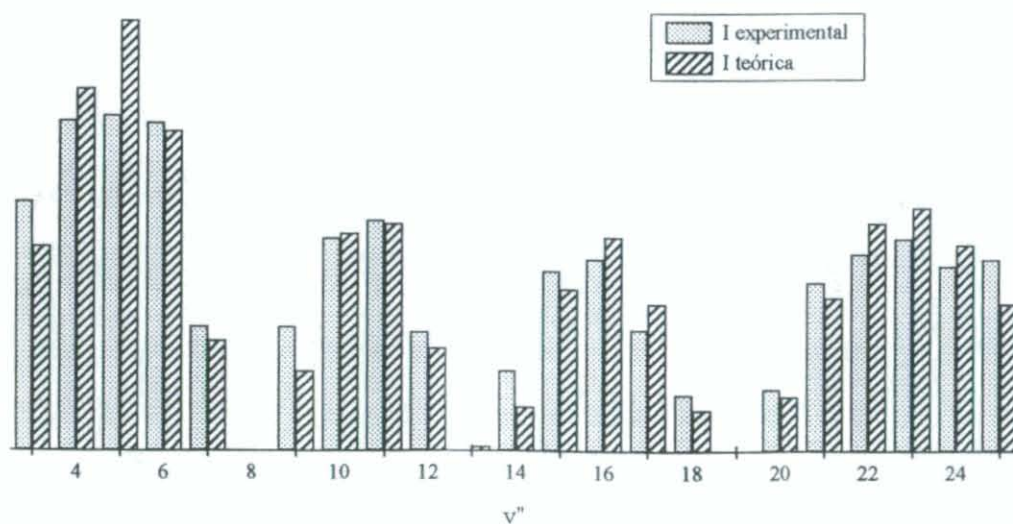


Figura 42

5.2 Línea láser de 4727 Å

Se realizaron placas de red con exposiciones de 1 y 2h y placas de prisma para la extensión del espectro al rojo para exposiciones de 3, 10 y 30 minutos.

Esta línea de excitación no había sido analizada nunca anteriormente, por lo que no existían asignaciones previas. En las páginas siguientes se muestra la densitometría realizada para la placa de red de 2h de exposición, en el que se indican todas las progresiones asignadas.

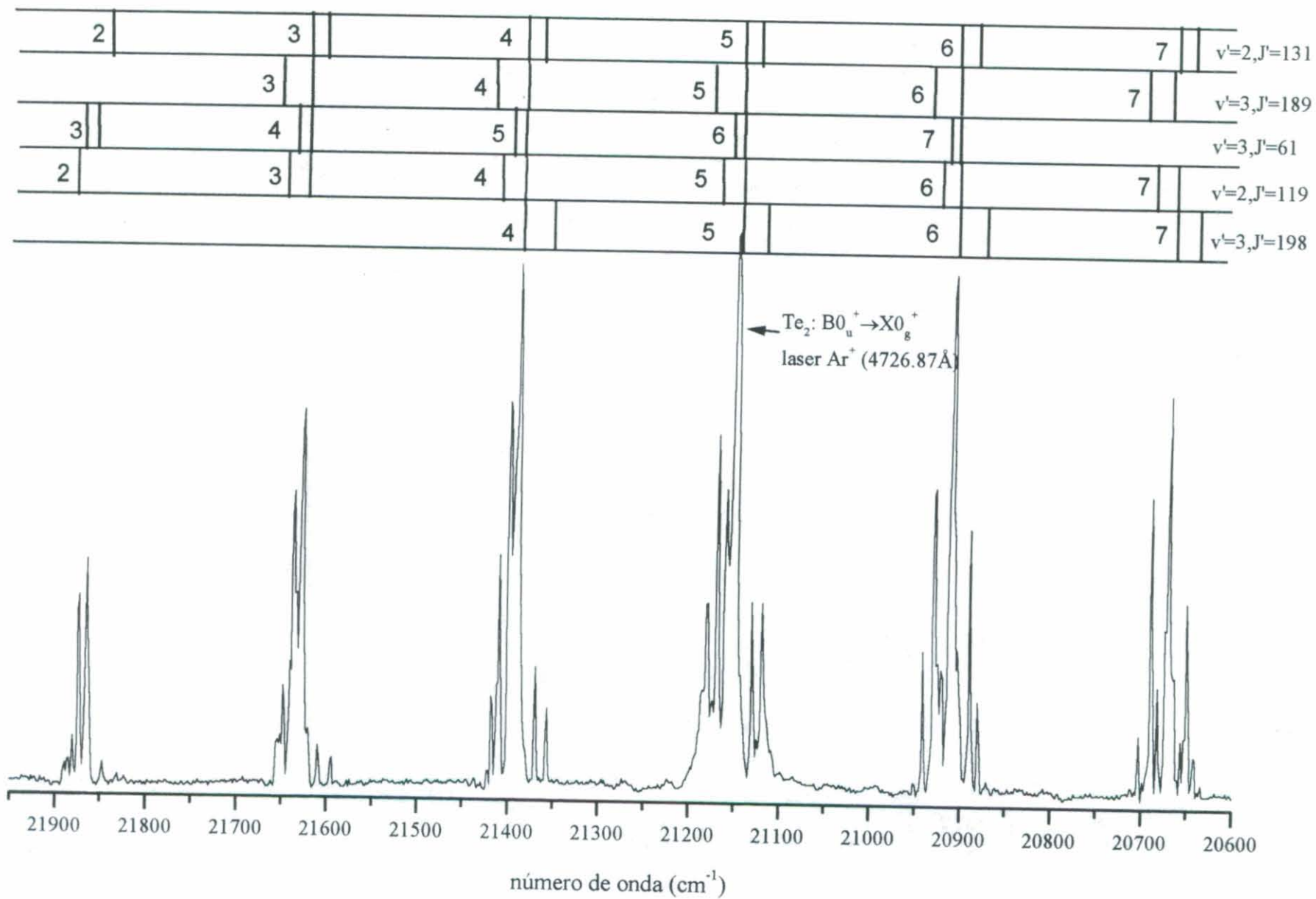
Se localizaron 5 progresiones claras procedentes de excitaciones a $\nu'=2-3$, pertenecientes, como era de esperar, a las especies isotópicas más abundantes. En la tabla XXV se resumen todas las series analizadas. Como se puede ver, la relación de intensidades entre las series es cualitativamente coherente.

Para las dos series más débiles, si bien no pudieron medirse en las placas extendidas al rojo, se hizo un estudio teórico - experimental de las intensidades relativas en las placas de red para las bandas que se podían observar. El correspondiente a la serie con excitación $\nu'=3$, $J'=189 \leftarrow \nu''=5$, $J''=190$ se muestra en la Figura 46 para las bandas 2-12. Aunque no se observa más que un 40% de la serie, se puede apreciar que la relación entre las intensidades teóricas y experimentales, normalizadas a la suma de las bandas visibles, es bastante buena. En el resto de las progresiones el comportamiento también es el esperado, habiéndose observado en todos los casos la progresión prácticamente completa.

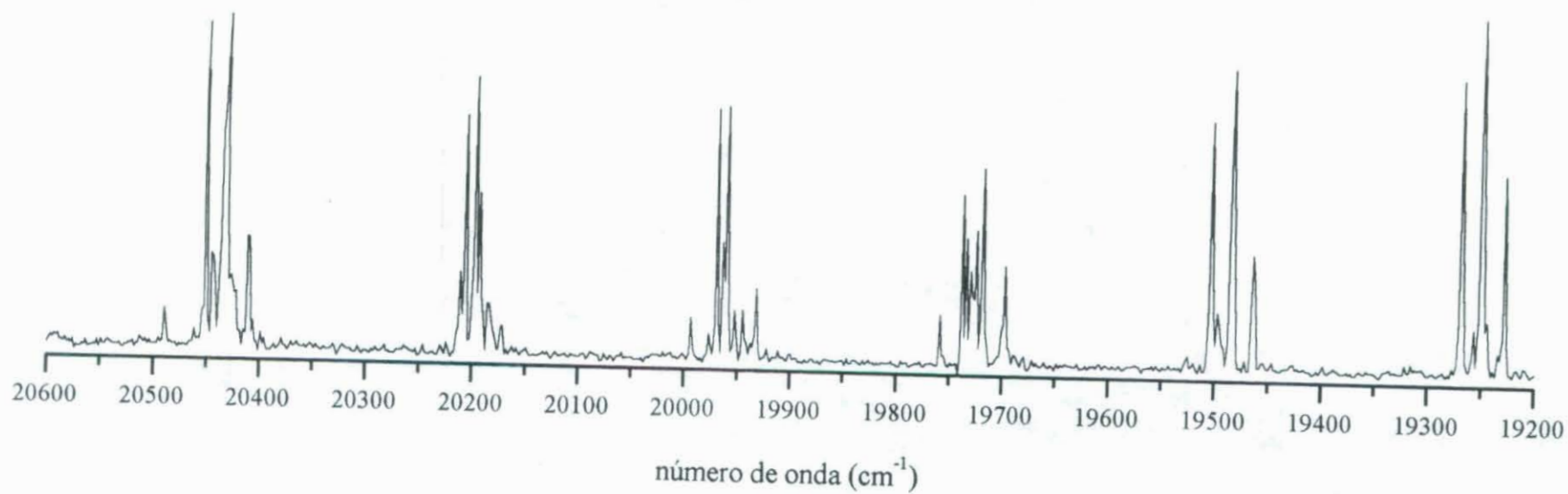
En todos los casos se consideró para el estudio de intensidades una sola rama, la más alejada del centro de la banda ya que, como puede verse en el espectro la otra rama aparece solapada en una sola línea, dando a todas las bandas un aspecto semejante al de la excitación láser, característica de los espectros de Te_2

Especie	Excitación $\nu' - \nu''$		$\Sigma q_{\nu', \nu''}$ obs.	I_{exp}	$B_{\nu', J' - \nu'', J''} (\times 10^{-7})$ (cm ² .ergio.s ⁻¹)	$N_{\nu'', J''}/N_{0,0}$	$\tau_{\nu', J'} (\text{ns})$
128-126	2 - 5	P(120)	0.989	muy intensa	2.48	16.10	76.9
130-126	3 - 5	P(190)	0.408	débil	2.94	6.94	79.2
130-128	3 - 6	P(62)	0.933	intensa	2.17	11.0	75.6
128-126	3 - 5	R(197)	0.396	débil	2.96	5.97	79.7
130-126	2 - 5	R(130)	0.972	media	2.48	15.0	76.7

Tabla XXV



R(130), P(132)	8	9	10	11	12	13
R(188), P(190)			10	11	12	
R(60), P(62)	9	10	11	12		14
R(118), P(120)	8			11	12	13
P(199)	8	9	10	11	12	



Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde ($v'=2, J'=131$) del estado $B0_u^+$ del $^{130-126}\text{Te}_2$

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q Rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ Rama P	I exp media	I teo Media
2	21878.3	0.004	8.819	2.692	21857.4	0.004	8.887	0.014	0.011
3	21634.3	0.015	29.538	2.704	21613.3	0.015	29.712	0.023	0.038
4	21391.2	0.037	68.736	2.716	21370.4	0.037	68.999	0.063	0.089
5	21149.3	0.064	116.27	2.728	21128.5	0.065	116.43	0.159	0.15
6	20908.4	0.083	144.17	2.74	20887.7	0.083	143.95	0.148	0.186
7	20668.6	0.075	126.76	2.752	20647.9	0.075	126.06	0.171	0.163
8	20429.9	0.043	69.846	2.764	20409.2	0.043	68.978	0.109	0.09
9	20192.3	0.009	14.396	2.776	20171.7	0.009	13.916	0.014	0.018
10	19955.7	0.001	1.915	2.793	19935.2	0.001	2.086	0.012	0.003
11	19720.2	0.024	34.871	2.803	19699.7	0.025	35.372	0.07	0.045
12	19485.9	0.054	75.452	2.816	19465.4	0.055	75.673	0.093	0.098
13	19252.6	0.063	83.823	2.828	19232.2	0.063	83.456	0.123	0.108
14	19020.4	0.042	54.454	2.841	19000.0	0.042	53.758	0.053	0.071
15	18789.3	0.013	15.768	2.853	18769.0	0.012	15.274	0.026	0.02
16	18559.2	-	0.025	2.9	18539.0	-	0.049	0	0
17	18330.3	0.015	16.699	2.883	18310.2	0.015	17.123	0.026	0.022
18	18102.5	0.046	50.707	2.896	18082.4	0.047	51.156	0.065	0.067
19	17875.8	0.076	79.378	2.91	17855.8	0.076	79.533	0.095	0.104
20	17650.2	0.089	89.066	2.924	17630.2	0.089	88.85	0.124	0.117
21	17425.7	0.083	79.869	2.938	17405.8	0.083	79.405	0.098	0.105
22	17202.4	0.065	60.23	2.953	17182.5	0.065	59.706	0.078	0.079
23	16980.1	0.044	39.303	2.967	16960.3	0.044	38.858	0.063	0.051
24	16759.0	0.027	22.595	2.982	16739.2	0.026	22.284	0.037	0.03

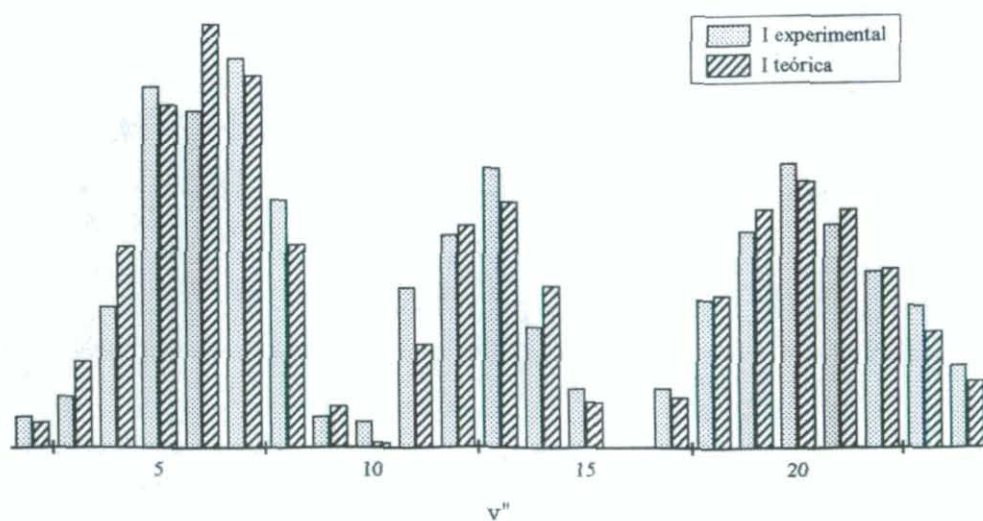


Figura 43

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde
($v'=2$, $J'=119$) del estado $B0_u^+$ del $^{130-126}\text{Te}_2$

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q Rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ Rama P	I exp media	I teo Media
2	21899.14	0.004	9.08	2.691	21880.05	0.005	9.144	0.014	0.011
3	21654.74	0.015	30.274	2.703	21635.71	0.016	30.435	0.04	0.036
4	21411.42	0.037	70.091	2.715	21392.43	0.037	70.331	0.089	0.084
5	21169.16	0.065	117.87	2.727	21150.23	0.065	118.01	0.161	0.142
6	20927.97	0.083	145.12	2.739	20909.09	0.083	144.91	0.151	0.174
7	20687.86	0.075	126.37	2.751	20669.03	0.075	125.72	0.135	0.151
8	20448.83	0.042	68.502	2.763	20430.05	0.042	67.713	0.105	0.082
9	20210.88	0.009	13.423	2.775	20192.14	0.008	13	0.014	0.016
10	19974.01	0.002	2.347	2.792	19955.32	0.002	2.519	0	0.003
11	19738.22	0.025	36.388	2.802	19719.59	0.026	36.846	0.06	0.044
12	19503.52	0.055	76.717	2.814	19484.94	0.055	76.903	0.083	0.092
13	19269.91	0.063	83.83	2.827	19251.37	0.063	83.48	0.097	0.1
14	19037.39	0.042	53.444	2.84	19018.9	0.041	52.807	0.051	0.064
15	18805.96	0.012	14.844	2.852	18787.52	0.012	14.406	0.034	0.019
16	18575.63	-	0.088	2.887	18557.24		0.125	-	-
17	18346.39	0.016	17.778	2.882	18328.06	0.016	18.171	0.028	0.024
18	18118.26	0.048	52.146	2.895	18099.98	0.048	52.549	0.054	0.069
19	17891.23	0.077	80.456	2.909	17873	0.077	80.586	0.079	0.107
20	17665.32	0.089	89.455	2.923	17647.14	0.089	89.247	0.094	0.118
21	17440.51	0.082	79.663	2.937	17422.38	0.082	79.235	0.097	0.105
22	17216.81	0.064	59.727	2.951	17198.74	0.064	59.25	0.083	0.079
23	16994.24	0.044	38.775	2.966	16976.22	0.043	38.373	0.063	0.051
24	16772.78	0.026	22.186	2.981	16754.81	0.026	21.907	0.048	0.029
25	16552.45	0.014	11.324	2.996	16534.54	0.014	11.157	0.034	0.015

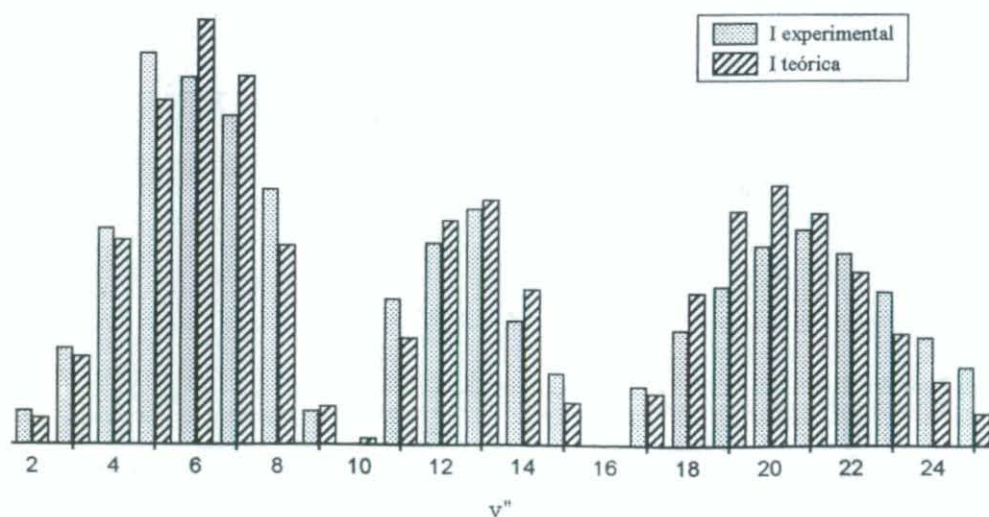


Figura 44

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde ($v'=3, J'=61$) del estado BO_u^+ del $^{130-128}\text{Te}_2$

v''	$v \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (Å)	$v \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ rama P	q Rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ Rama P	I exp media	I teo Media
0	22623.6	-	0,668	2,656	22613.8	-	0,672	0	-
1	22377.0	0,003	6,347	2,668	22367.2	0,003	6,371	0,014	0,008
2	22131.4	0,013	27,783	2,68	22121.7	0,013	27,861	0,033	0,034
3	21886.9	0,036	73,355	2,691	21877.2	0,036	73,484	0,086	0,091
4	21643.5	0,065	127,48	2,703	21633.8	0,065	127,54	0,137	0,158
5	21401.1	0,078	147,3	2,715	21391.4	0,078	147,12	0,179	0,182
6	21159.8	0,058	104,74	2,727	21150.1	0,058	104,34	0,158	0,129
7	20919.5	0,019	32,549	2,738	20909.9	0,018	32,215	0,056	0,04
8	20680.3	-	0,052	2,773	20670.7	-	0,067	0	-
9	20442.2	0,02	32,065	2,764	20432.6	0,02	32,31	0,043	0,04
10	20205.2	0,05	77,39	2,776	20195.6	0,05	77,469	0,089	0,096
11	19969.2	0,05	75,143	2,788	19959.6	0,05	74,887	0,083	0,093
12	19734.3	0,021	30,435	2,8	19724.8	0,021	30,116	0,049	0,037
13	19500.4	-	0,393	2,803	19491.0	-	0,353	0	-
14	19267.7	0,013	17,92	2,828	19258.2	0,014	18,14	0,017	0,022
15	19036.0	0,044	56,135	2,841	19026.6	0,044	56,291	0,056	0,069
16	18805.4	0,056	68,635	2,853	18796.0	0,056	68,506	0,068	0,084
17	18575.9	0,037	43,809	2,866	18566.5	0,037	43,507	0,052	0,054
18	18347.5	0,009	10,323	2,878	18338.2	0,009	10,125	0,018	0,013
19	18120.2	-	0,759	2,903	18110.9	-	0,813	0	-
20	17894.0	0,02	21,295	2,91	17884.7	0,02	21,513	0,026	0,026
21	17668.9	0,053	53,521	2,923	17659.6	0,053	53,706	0,059	0,066
22	17444.8	0,078	75,52	2,937	17435.6	0,078	75,543	0,088	0,093
23	17221.9	0,084	77,827	2,951	17212.7	0,084	77,686	0,098	0,096
24	17000.1	0,072	64,428	2,966	16990.9	0,072	64,203	0,087	0,079
25	16779.4	0,053	44,893	2,981	16770.2	0,053	44,672	0,071	0,055

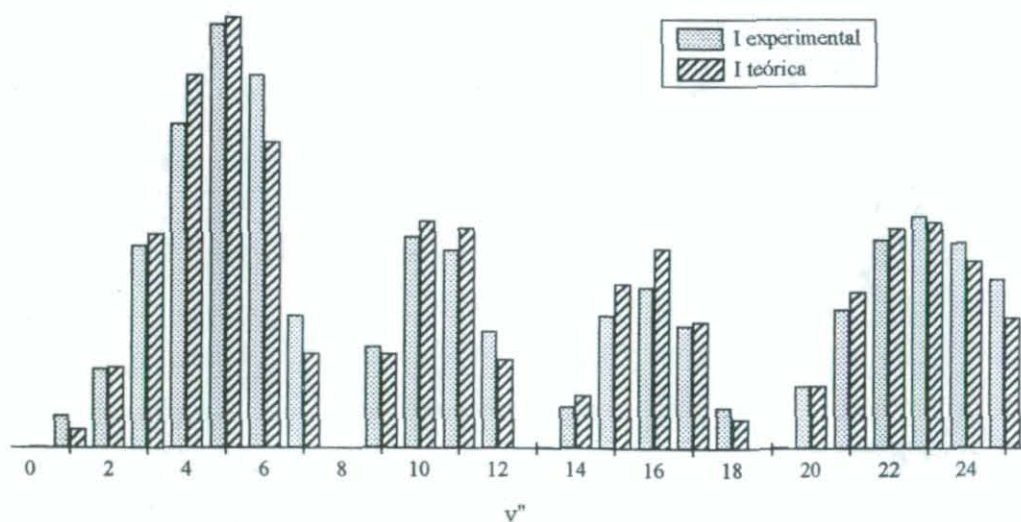


Figura 45

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde ($v'=3$, $J'=189$) del estado $B0_u^+$ del $^{130-126}\text{Te}_2$

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q Rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ Rama P	I exp media	I teo Media
0	22391.0	-	0,478	2,668	22360.7	-	0,485	0	-
1	22146.7	0,002	4,735	2,68	22116.5	0,002	4,793	0	0,007
2	21903.4	0,011	21,722	2,691	21873.3	0,011	21,927	0,042	0,031
3	21661.2	0,031	60,46	2,703	21631.2	0,031	60,832	0,089	0,087
4	21420.1	0,059	111,83	2,715	21390.1	0,06	112,08	0,137	0,16
5	21180.1	0,077	139,97	2,726	21150.2	0,077	139,6	0,195	0,2
6	20941.1	0,064	112,27	2,738	20911.3	0,064	111,16	0,194	0,16
7	20703.3	0,027	45,554	2,75	20673.5	0,026	44,418	0,089	0,064
8	20466.5	-	1,477	2,758	20436.8	-	1,254	0	0,002
9	20230.8	0,012	18,608	2,776	20201.2	0,012	19,266	0,012	0,027
10	19996.2	0,043	64,6	2,788	19966.7	0,043	65,062	0,097	0,093
11	19762.6	0,053	77,123	2,8	19733.2	0,053	76,597	0,094	0,11
12	19530.2	0,03	41,691	2,812	19500.9	0,029	40,674	0,05	0,059

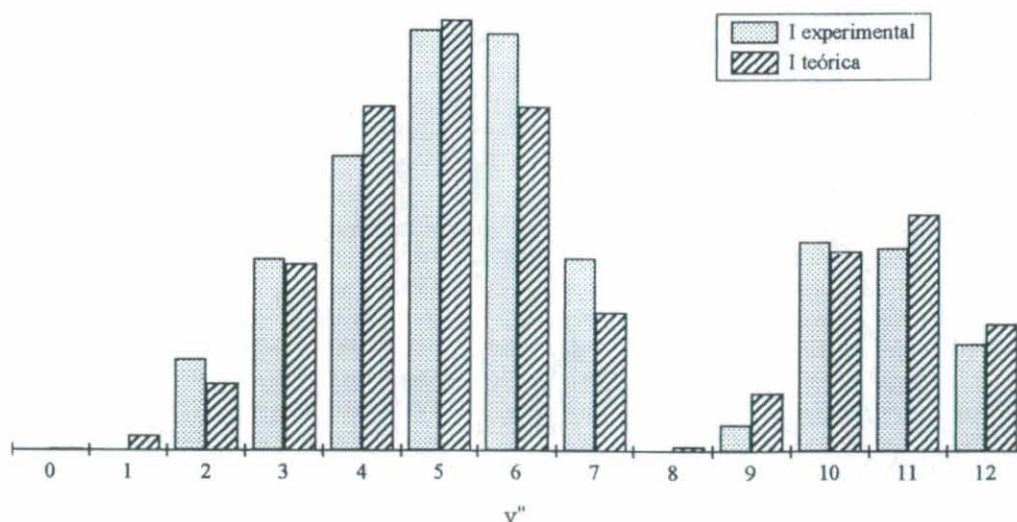


Figura 46

5.3 Línea láser de 4765 Å

Los espectros de fluorescencia para la línea láser de 4765 Å, han sido estudiados previamente por otros autores. En la bibliografía aparece un estudio de Harya¹⁹ y colaboradores para muestras enriquecidas en ¹³⁰⁻¹³⁰Te₂ con una serie de fluorescencia asignada a la excitación $\nu'3, J'=197 \leftarrow \nu''=5, J''=198$. Esta serie, si bien no es muy intensa y pertenece a un isótopo poco abundante, es claramente visible ya que, al ser de un nivel rotacional tan elevado, la correspondiente rama R aparece muy alejada del centro de la banda. El estudio de intensidades de esta serie ha sido realizado por dichos autores y concuerda con nuestros resultados, por lo que no se presenta en esta memoria.

Además de esta serie, L.Poyato²⁸ publica 15 asignaciones para muestras de telurio natural. Este análisis se realizó por un criterio de coincidencia de líneas del espectro con las correspondientes longitudes de onda calculadas para las series de fluorescencia y hay gran número de coincidencias de líneas. Sin embargo, cuando se analizan los valores calculados para las probabilidades de transición se observa que muchas de estas series tienen líneas probabilidades de emisión muy bajas, coincidiendo con las líneas más intensas de las progresiones asignadas en la Tabla XXVI. Con ello no podemos concluir que estas series no estén presentes en el espectro, excepto para las series cuya probabilidad de absorción para la transición láser o su población relativa en el estado fundamental sean excesivamente pequeñas, pero dada la buena correspondencia teórico - experimental para las series más intensas analizadas, se puede concluir que, o bien no aparecen en la placa, o bien la contribución a la intensidad de estas líneas no es muy significativa.

Los resultados preliminares para esta línea láser los publicamos²⁹ en el año 1998, si bien los publicados en esta memoria han sido ampliados en la zona del rojo.

Especie	Excitación $\nu' - \nu''$	$\Sigma q_{\nu', \nu''}$ obs.	I_{exp}	$B_{\nu', J' - \nu'', J''} (x 10^{-7})$ (cm ² .ergio.s ⁻¹)	$N_{\nu'', J''}/N_{0,0}$	$\tau_{\nu', J'} (ns)$
130-126	3 - 6 R(77)	0.985	muy intensa	3.24	11.9	76.0
130-128	3 - 6 P(165)	0.907	media	2.39	7.3	78.1
130-128	3 - 6 R(174)	0.905	media	2.46	6.4	78.5
130-130	2 - 5 P(198)	0.927	media	2.20	6.3	79.1
130-128	2 - 5 R(206)	0.918	media	2.20	5.3	80.3
130-128	5 - 8 P(67)	0.400	débil	1.71	5.6	76.5
128-126	5 - 8 P(58)	0.399	débil	1.68	5.0	76.4

Tabla XXVI

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde
($v'=2, J'=78$) del estado BO_u^+ del $^{130-126}\text{Te}_2$

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
3	21709.9	0,016	32,327	2,7	21697.4	0,016	32,437	0,083	0,069
4	21465.8	0,039	73,818	2,712	21453.3	0,039	73,978	0,171	0,158
5	21222.7	0,067	122,18	2,724	21210.2	0,067	122,27	0,204	0,262
6	20980.7	0,084	147,55	2,736	20968.2	0,084	147,39	0,291	0,316
7	20739.7	0,074	125,13	2,748	20727.3	0,073	124,68	0,214	0,268
8	20499.8	0,04	64,791	2,76	20487.5	0,039	64,273	0,173	0,138
9	20261.1	0,007	10,926	2,771	20248.7	0,007	10,673	0,042	0,023
10	20023.3	0,002	3,738	2,789	20011.0	0,003	3,877	0,025	0,008
11	19786.7	0,028	40,579	2,799	19774.5	0,028	40,882	0,1	0,087
12	19551.2	0,057	80,001	2,812	19538.9	0,057	80,098	0,175	0,172
13	19316.7	0,062	83,63	2,824	19304.5	0,062	83,371	0,179	0,179
14	19083.3	0,039	50,609	2,837	19071.2	0,039	50,185	0,133	0,108
15	18851.1	0,01	12,44	2,849	18838.9	0,01	12,172	0,034	0,026
16	18619.9	-	0,451	2,874	18607.8	-	0,503	0	0,001
17	18389.8	0,018	20,835	2,879	18377.7	0,018	21,107	0,045	0,045
18	18160.8	0,051	56,042	2,892	18148.8	0,051	56,299	0,129	0,12
19	17932.9	0,079	83,272	2,906	17920.9	0,079	83,337	0,153	0,177
20	17706.1	0,089	90,377	2,92	17694.2	0,089	90,22	0,156	0,192
21	17480.5	0,081	79,014	2,934	17468.5	0,081	78,721	0,162	0,168
22	17255.9	0,062	58,329	2,949	17244.0	0,062	58,015	0,142	0,124
23	17032.4	0,042	37,349	2,963	17020.6	0,042	37,089	0,101	0,079
24	16810.1	0,025	21,1	2,978	16798.3	0,024	20,923	0,056	0,045
25	16588.9	0,013	10,641	2,993	16577.1	0,013	10,537	0,023	0,023

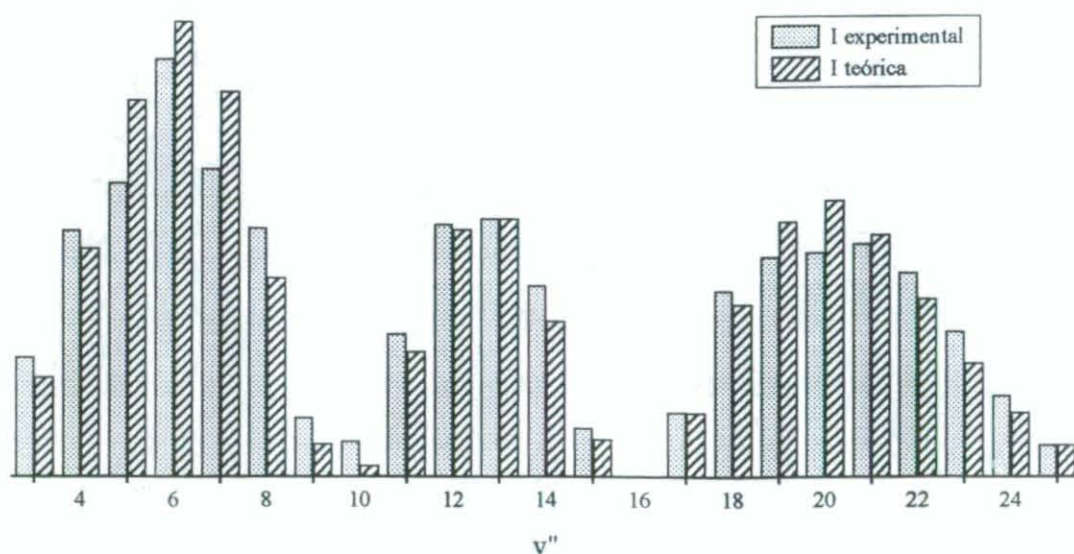


Figura 47

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde
($v'=3$, $J'=164$) del estado BO_u^+ del $^{130-128}\text{Te}_2$

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
3	21726.6	0,032	62,895	2,699	21700.7	0,032	63,221	0,111	0,088
4	21485.5	0,06	115,07	2,711	21459.7	0,061	115,28	0,143	0,16
5	21245.5	0,077	142,07	2,723	21219.7	0,077	141,71	0,176	0,197
6	21006.5	0,063	111,7	2,735	20980.8	0,063	110,71	0,15	0,154
7	20768.6	0,025	43,498	2,746	20743.0	0,025	42,525	0,08	0,06
8	20531.8	-	0,95	2,754	20506.3	-	0,796	0	0,001
9	20296.1	0,013	20,785	2,773	20270.6	0,014	21,374	0	0,029
10	20061.4	0,044	67,234	2,784	20036.0	0,044	67,607	0,076	0,094
11	19827.8	0,053	77,499	2,796	19802.5	0,053	77,003	0,084	0,108
12	19595.3	0,028	40,113	2,809	19570.0	0,028	39,23	0,07	0,055
13	19363.9	0,002	3,332	2,818	19338.7	0,002	3,019	0	0,004
14	19133.6	0,007	9,45	2,837	19108.4	0,008	9,92	0	0,014
15	18904.3	0,036	45,558	2,849	18879.2	0,037	46,086	0,073	0,064
16	18676.2	0,055	66,688	2,861	18651.2	0,055	66,544	0,084	0,093
17	18449.1	0,044	50,668	2,874	18424.2	0,043	49,932	0,083	0,07
18	18223.2	0,015	17,205	2,887	18198.3	0,015	16,562	0,031	0,024
19	17998.3	-	0,054	2,869	17973.5	-	0,022	0	-
20	17774.5	0,013	12,961	2,918	17749.8	0,013	13,459	0,02	0,018
21	17551.9	0,044	43,132	2,931	17527.2	0,044	43,683	0,072	0,061
22	17330.3	0,072	68,58	2,945	17305.7	0,073	68,77	0,098	0,096
23	17109.9	0,084	76,264	2,959	17085.4	0,084	76,001	0,097	0,106
24	16890.6	0,077	66,902	2,974	16866.1	0,077	66,355	0,095	0,093
25	16672.4	0,059	48,941	2,988	16648.0	0,058	48,347	0,072	0,068

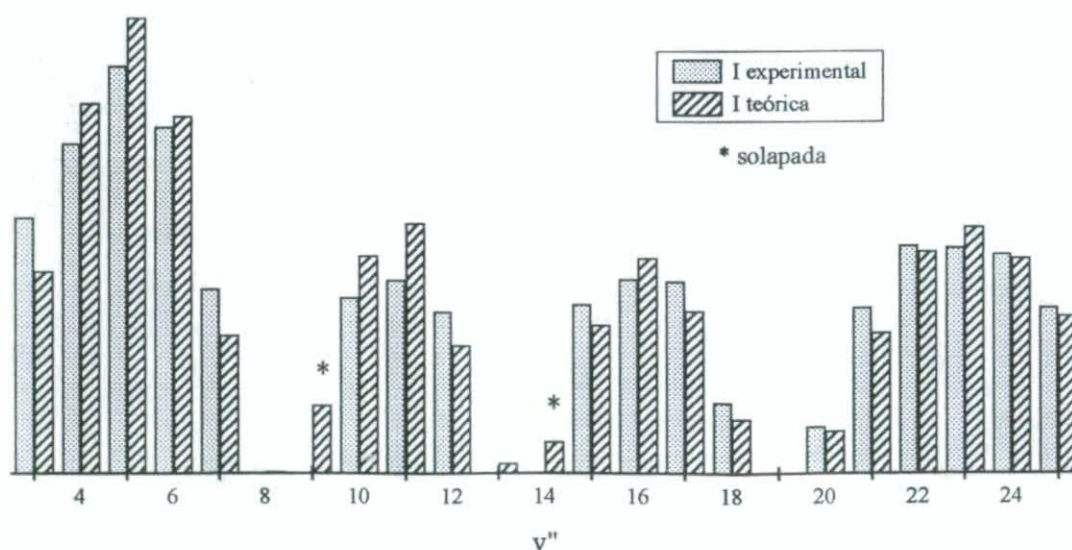


Figura 48

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde ($v'=3, J'=175$) del estado $B0_u^+$ del $^{130-128}\text{Te}_2$

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
3	21700.3	0.031	61.293	2.701	21672.7	0.031	61.638	0.096	0.07
4	21459.6	0.06	113.06	2.712	21432.1	0.06	113.29	0.127	0.129
5	21220.0	0.077	141.04	2.724	21192.5	0.077	140.69	0.136	0.16
6	20981.4	0.064	112.61	2.736	20954.0	0.063	111.58	0.126	0.129
7	20743.9	0.027	45.28	2.748	20716.6	0.026	44.232	0.065	0.052
8	20507.5	-	1.357	2.756	20480.2	-	1.16	0	0.001
9	20272.1	0.012	19.151	2.774	20244.9	0.013	19.763	0	0.022
10	20037.8	0.043	65.454	2.786	20010.7	0.044	65.875	0.075	0.076
11	19804.6	0.053	77.591	2.798	19777.6	0.053	77.097	0.081	0.089
12	19572.5	0.03	41.62	2.81	19545.5	0.029	40.679	0.062	0.047
13	19341.5	0.003	4.05	2.82	19314.6	0.003	3.683	0	0.004
14	19111.5	0.006	8.313	2.838	19084.7	0.007	8.79	0	0.01
15	18882.7	0.035	43.796	2.85	18855.9	0.036	44.373	0.062	0.051
16	18654.9	0.055	66.119	2.863	18628.2	0.055	66.001	0.063	0.076
17	18428.3	0.045	51.613	2.875	18401.6	0.044	50.846	0.064	0.059
18	18202.7	0.017	18.4	2.888	18176.2	0.016	17.698	0.034	0.021
19	17978.2	-	0.166	2.885	17951.8	-	0.102	0	-
20	17754.9	0.012	11.783	2.919	17728.5	0.012	12.297	0	0.014
21	17532.6	0.042	41.461	2.932	17506.3	0.043	42.055	0.045	0.048
22	17311.5	0.071	67.343	2.946	17285.2	0.072	67.568	0.09	0.078
23	17091.4	0.084	75.873	2.96	17065.3	0.084	75.613	0.091	0.087
24	16872.5	0.077	67.211	2.975	16846.4	0.077	66.639	0.08	0.077
25	16654.7	0.06	49.567	2.99	16628.7	0.059	48.933	0.063	0.057

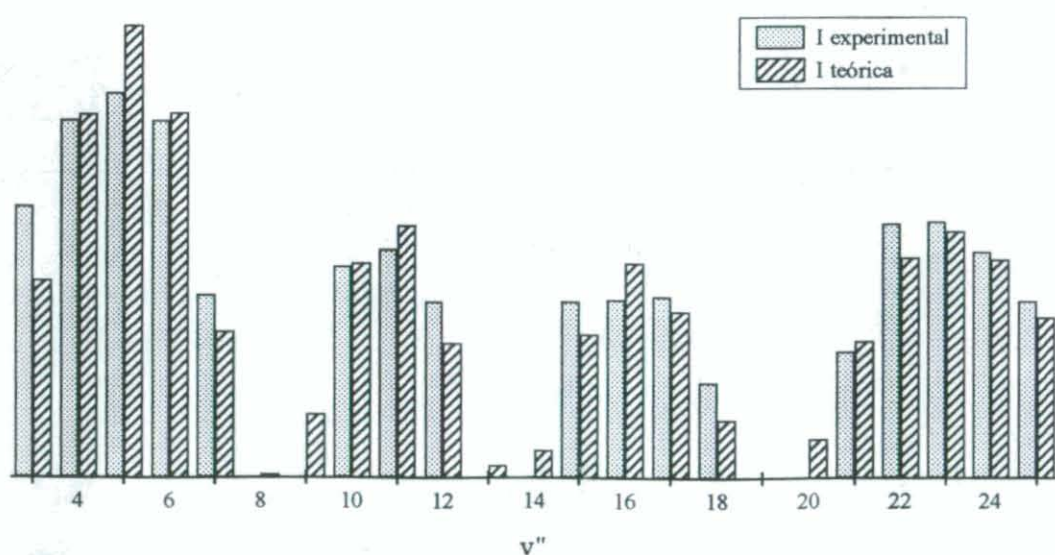


Figura 49

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde
($v'=2, J'=207$) del estado $B0_u^+$ del $^{130-128}\text{Te}_2$

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
5	20981.6	0,057	101,12	2,736	20949.2	0,058	101,44	0,226	0,241
6	20744.3	0,079	134,27	2,748	20712.0	0,079	134,11	0,293	0,319
7	20508.0	0,079	129,32	2,761	20475.8	0,079	128,42	0,334	0,307
8	20272.9	0,052	82,637	2,773	20240.7	0,052	81,314	0,18	0,195
9	20038.8	0,017	25,376	2,784	20006.7	0,016	24,422	0,046	0,059
10	19805.8	-	0,006	2,727	19773.8	-	-	0	-
11	19573.8	0,015	21,16	2,812	19541.9	0,016	21,866	0,092	0,051
12	19343.0	0,046	62,138	2,824	19311.2	0,047	62,687	0,113	0,148
13	19113.3	0,063	81,935	2,836	19081.5	0,063	81,654	0,201	0,195
14	18884.6	0,051	63,652	2,849	18853.0	0,05	62,675	0,159	0,15
15	18657.0	0,022	25,991	2,861	18625.5	0,021	25,064	0,084	0,061
16	18430.6	0,001	1,485	2,87	18399.1	0,001	1,251	0	0,003
17	18205.2	0,007	7,581	2,892	18173.8	0,007	8,074	0	0,019
18	17980.9	0,034	36,727	2,904	17949.6	0,035	37,463	0,09	0,089
19	17757.8	0,066	67,973	2,918	17726.6	0,067	68,402	0,124	0,164
20	17535.7	0,086	84,338	2,931	17504.6	0,086	84,205	0,176	0,202
21	17314.8	0,086	81,488	2,946	17283.7	0,086	80,89	0,176	0,195
22	17094.9	0,072	65,372	2,96	17064.0	0,072	64,581	0,178	0,156
23	16876.2	0,052	45,056	2,974	16845.4	0,051	44,321	0,146	0,107
24	16658.6	0,033	27,241	2,989	16627.9	0,032	26,69	0,109	0,065

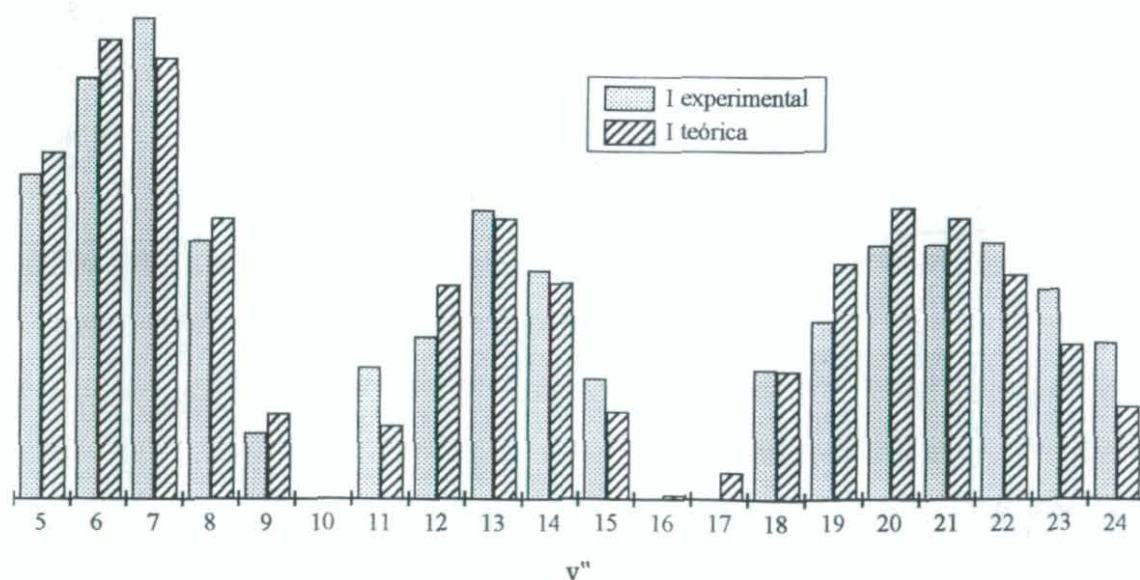


Figura 50

5.4 Línea láser de 4880 Å

La línea de excitación de 4880 Å es la de mayor potencia (4.5 W en modo monolínea) y mayor intensidad que posee el láser de Ar⁺. Esto hace que, a pesar de que el nivel vibracional mínimo del estado fundamental susceptible de excitar el estado B sea relativamente alto ($G''(7) < G'(0) + \tilde{\nu}_{\text{laser}} - Te < G''(8)$), prácticamente todas las coincidencias de transiciones moleculares con la línea láser generen series de fluorescencia.

Dadas las condiciones experimentales en las que trabajamos (forma multimodo, resolución espectral, etc) el número de progresiones observadas en los espectros es tal que las múltiples coincidencias solapan en gran medida las bandas y, aunque cualitativamente las progresiones son reconocibles, cuantitativamente el estudio de intensidades se hace inviable.

En la bibliografía aparecen muchas asignaciones para esta línea de excitación debidas a Barrow³⁰ y Vergés⁹, para especies ¹³⁰⁻¹³⁰Te₂ y ¹²⁸⁻¹²⁸Te₂ y a Poyato²⁸ para todos los isótopos. En la Tabla XXVII se resumen las asignaciones dadas en la bibliografía cuyo comportamiento cualitativo parece corroborar la correcta asignación. Hay que resaltar que para las asignaciones con números rotacionales más altos, hay una ligera diferencia entre los números dados en la bibliografía y los asignados en esta memoria por la coincidencia con las líneas. Sin embargo, dado que las constantes moleculares obtenidos son válidas hasta J entorno a 200 y las dadas en la bibliografía tenían un rango de validez todavía menor, puede haber un cierto error en la asignación de J para estas progresiones, tanto en las indicadas en la Tabla como en las dadas por el propio Vergés

Especie	Excitación		$\Sigma q_{v',v''}$	I_{exp}	$B_{v',J'-v'',J''}(\times 10^{-7})$	$N_{v',J''}/N_{0,0}$	$\tau_{v',J'} \text{ (ns)}$
	$v' - v''$		obs.		(cm2.ergio.s ⁻¹)		
130-128	8 - 12	P(78)	0.628	media	1.24	1.43	78.3
130-130	3 - 7	P(254)	0.891	media	1.43	0.88	82.4
128-126	2 - 8	P(74)	0.964	intensa	1.42	5.65	75.4
130-128	1 - 7	R(147)	0.980	muy intensa	3.02	6.35	77.0
130-128	2 - 8	R(96)	0.989	media intensa	1.62	6.02	76.4
130-128	2 - 7	R(214)	0.968	intensa	3.03	2.22	80.0
130-126	2 - 6	P(273)	0.952	intensa	2.83	0.70	83.4

Tabla XXVII

5.5 Línea láser de 4966 Å

Para esta línea de excitación se realizaron placas de red con tiempos de exposición de una hora y media y dos horas y placas de prisma con tiempos de exposición entre tres y treinta minutos.

Estos espectros presentan muy pocas líneas de fluorescencia. Se aprecian dos series muy claras de intensidad media, una con excitación tipo P y otra tipo R para estados rotacionales relativamente altos (114 y 116), por lo que sus respectivos dobletes aparecen alejados del centro de la banda y sus intensidades pueden ser medidas con fiabilidad. Una de estas progresiones ya había sido observada y asignada por otros autores anteriormente (Barrow³⁰), ya que pertenece al isótopo $^{130-130}\text{Te}_2$. La comparación teórico experimental de intensidades que se presenta corrobora la asignación.

En la zona central de la banda se aprecia para las densitometrías de prisma en la zona más extendida al rojo una sola línea muy intensa, que en las placas de red y en la zona más al azul se separan en dos líneas. Estas se asignaron a las series de fluorescencia producidas por las transiciones de excitación $\nu'=1, J'=26 \leftarrow \nu''=9, J''=27$ (excitación P) y $\nu'=1, J'=39 \leftarrow \nu''=9, J''=38$ (excitación R) del isótopo $^{130-128}\text{Te}_2$. Al ser dobletes con un número rotacional tan bajo, el $\Delta\nu$ es prácticamente equivalente al poder de resolución en la zona del rojo para el prisma, por lo que no se puede medir su intensidad de manera fiable y sólo se presenta el análisis de intensidades para las otras dos series en las páginas siguientes.

En la tabla XXVIII se dan las asignaciones de las progresiones junto a las vidas medias calculadas, el coeficiente de absorción y la población relativa en el estado fundamental

Especie	Excitación $\nu' - \nu''$	$\Sigma q_{\nu', \nu''}$ obs.	I_{exp}	$B_{\nu', J' - \nu'', J''} (\times 10^{-7})$ (cm ² .ergio.s ⁻¹)	$N_{\nu'', J''}/N_{0,0}$	$\tau_{\nu', J'} \text{ (ns)}$
130-130	0 - 8 P(114)	0.897	intensa	2.00	5.83	75.79
130-126	3 - 10 R(116)	0.915	media	1.85	2.74	76.69
130-128	1 - 9 P(27)	0.931	intensa	3.02	1.99	74.73
130-128	1 - 9 R(38)	0.917	intensa	3.23	2.67	74.83

Tabla XXVIII

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde ($v'=3$, $J'=117$) del estado $B0_u^+$ del $^{130-126}\text{Te}_2$

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo Media
3	21817.0	0,035	70,27	2,695	21798.3	0,035	70,513	0,086	0,106
4	21573.6	0,064	123,75	2,707	21554.9	0,064	123,87	0,151	0,187
5	21331.3	0,078	145,44	2,718	21312.7	0,078	145,12	0,208	0,220
6	21090.1	0,059	106,16	2,73	21071.5	0,059	105,39	0,141	0,160
7	20849.9	0,02	35,065	2,742	20831.4	0,02	34,409	0,080	0,052
8	20610.8	-	0,00546	2,679	20592.4	-	-	0	-
9	20372.8	0,018	28,962	2,768	20354.4	0,018	29,422	0,055	0,044
10	20135.9	0,048	74,647	2,78	20117.5	0,049	74,828	0,138	0,113
11	19900.1	0,051	75,542	2,792	19881.8	0,051	75,082	0,138	0,114
12	19665.3	0,023	32,575	2,804	19647.1	0,022	31,955	0,052	0,048
13	19431.7	-	0,8313	2,811	19413.5	-	0,7194	0	0,001
14	19199.1	0,012	15,644	2,833	19180.9	0,012	16,049	0,021	0,024
15	18967.6	0,042	53,438	2,845	18949.5	0,042	53,757	0,107	0,081
16	18737.2	0,056	67,999	2,857	18719.2	0,056	67,783	0,103	0,102
17	18508.0	0,039	45,185	2,87	18489.9	0,038	44,615	0,088	0,068
18	18279.8	0,01	11,671	2,882	18261.8	0,01	11,273	0,017	0,017
19	18052.7	-	0,39323	2,911	18034.8	-	0,47065	0	-
20	17826.7	0,019	19,235	2,914	17808.9	0,019	19,641	0,022	0,029
21	17601.9	0,051	50,98	2,927	17584.1	0,052	51,344	0,063	0,077
22	17378.1	0,077	73,67	2,941	17360.4	0,077	73,732	0,099	0,111
23	17155.5	0,084	77,085	2,956	17137.8	0,084	76,83	0,103	0,116
24	16934.0	0,074	64,545	2,97	16916.3	0,073	64,122	0,095	0,097
25	16713.6	0,054	45,398	2,985	16696.0	0,054	44,974	0,0701	0,068

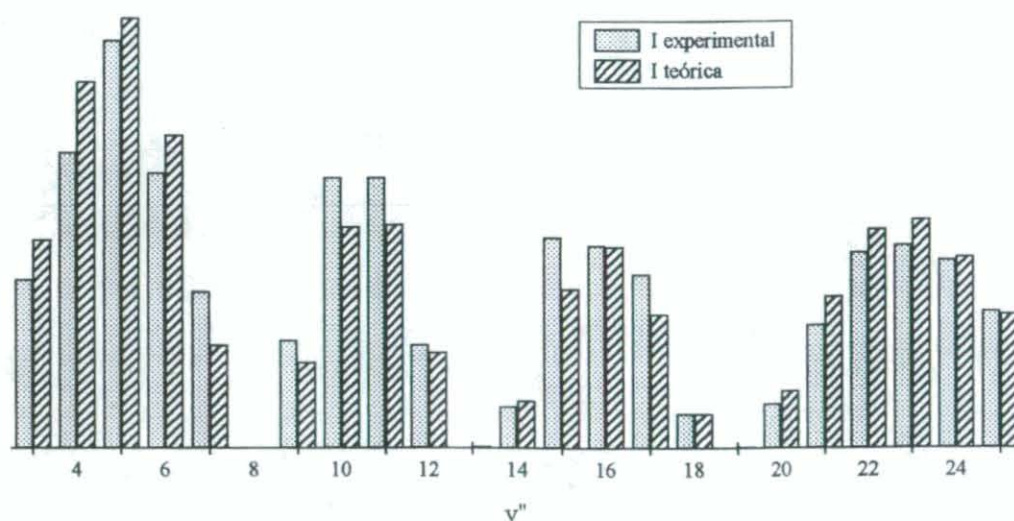


Figura 51

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde ($v'=0, J'=113$) del estado $B0_u^+$ del $^{130-130}\text{Te}_2$

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (Å)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
8	20135.9	0,053	81,927	2,779	20153.5	0,053	82,128	0,177	0,168
9	19899.7	0,079	118,29	2,792	19917.2	0,08	118,44	0,227	0,242
10	19664.5	0,105	150,34	2,804	19681.9	0,105	150,36	0,295	0,307
11	19430.3	0,123	169,8	2,817	19447.7	0,123	169,61	0,337	0,347
12	19197.2	0,13	171,72	2,83	19214.6	0,13	171,31	0,379	0,351
13	18965.2	0,123	156,46	2,843	18982.6	0,123	155,89	0,301	0,319
14	18734.3	0,105	129,09	2,856	18751.6	0,105	128,46	0,253	0,263
15	18504.4	0,082	96,87	2,87	18521.7	0,082	96,271	0,203	0,197
16	18275.7	0,059	66,347	2,883	18292.9	0,058	65,848	0,142	0,135
17	18048.0	0,038	41,601	2,897	18065.1	0,038	41,232	0,101	0,085

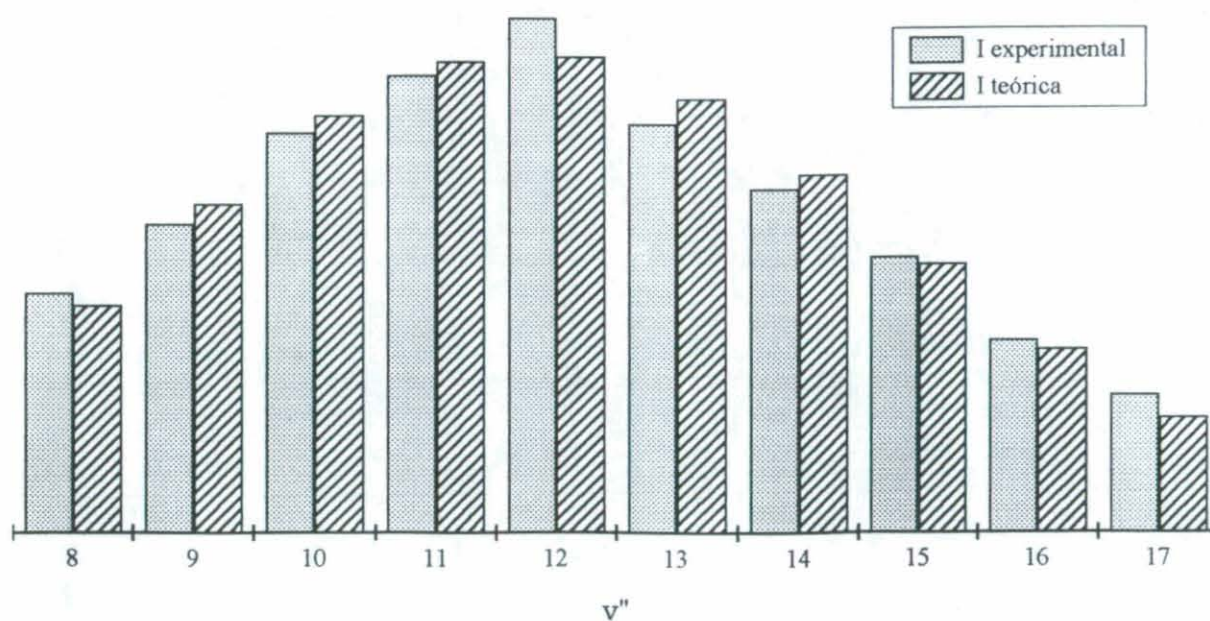


Figura 52

5.6 Línea láser de 5017 Å

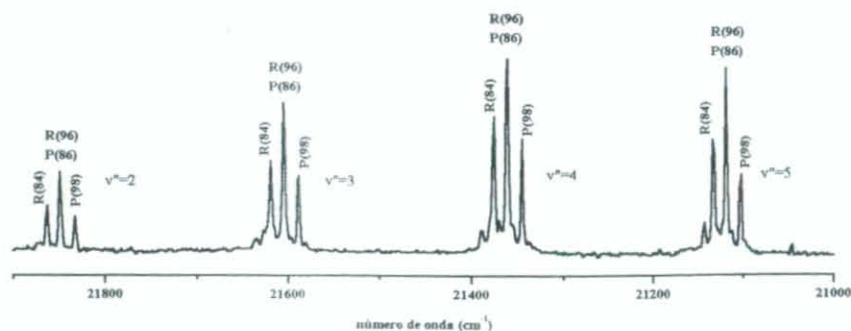
Se realizaron para esta línea de excitación (500 mW) placas de prisma con tiempos de exposición de 3 a 30 minutos y placas de red con exposiciones de 2 y 3 horas. Debido a que la energía de la línea de excitación es bastante baja, $G''(9) < G'(0) + \tilde{\nu}_{\text{laser}} - Te < G''(10)$, la excitación debe producirse desde niveles del estado inferior relativamente altos y, por tanto muy poco poblados, por lo que las progresiones son en general débiles comparadas con otras líneas de excitación

Se asignaron cuatro series de fluorescencia, de las cuales se analizaron en detalle las dos más intensas, que nunca habían sido asignadas previamente. El resumen de asignaciones se muestra en la Tabla XXIX.

Especie	Excitación $v - v'$		$\Sigma q_{v',v''}$ obs.	I_{exp}	$B_{v'',J''-v'',J''}(\times 10^{-7})$ (cm ² .ergio.s ⁻¹)	$N_{v'',J''}/N_{0,0}$	$\tau_{v'',J''}$ (ns)
130-126	0 - 9	P(79)	0.947	intensa	3.08	4.1	75.1
130-126	3 - 11	R(96)	0.546	media	1.92	2.0	76.2
130-126	3 - 11	P(86)	0.544	media	1.86	2.0	76.0
126-126	1 - 9	P(166)	0.803	intensa	3.19	2.3	77.6

Tabla XXIX

Las otras dos series habían sido asignadas previamente por Barrow³⁰ al isótopo ¹²⁸⁻¹²⁸Te₂ en un experimento realizado con telurio enriquecido. Como se ha comentado anteriormente, al coincidir la masa reducida de éste con la del ¹³⁰⁻¹²⁶Te₂ no se pueden asignar las progresiones inequívocamente a uno u otro, salvo en el caso de que las líneas de fluorescencia coincidan con una asignación a J'' impar. Este no es el caso; sin embargo, dado que la abundancia isotópica relativa del segundo es mucho mayor en una muestra natural, parece lógico asignar las series observadas en nuestro espectro a éste último. Estas dos series constituyen un claro ejemplo de la típica estructura ya comentada en el telurio de "tripletes aparentes" constituidos en realidad por dos progresiones de excitaciones R y P respectivamente para dos J muy semejantes.



Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde ($v'=0, J'=78$) del estado BO_u^+ del $^{130-126}\text{Te}_2$

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
6	20658.3	0,017	28,36	2,753	20645.9	0,017	28,45	0,036	0,022
7	20417.4	0,033	54,052	2,765	20405.0	0,034	54,181	0,057	0,043
8	20177.5	0,057	88,242	2,778	20165.8	0,057	88,382	0,083	0,069
9	19938.7	0,084	125,29	2,79	19926.4	0,084	125,39	0,088	0,099
10	19701.0	0,109	156,58	2,803	19688.7	0,109	156,57	0,108	0,123
11	19464.4	0,126	173,84	2,816	19452.1	0,126	173,68	0,116	0,137
12	19228.8	0,13	172,79	2,829	19216.6	0,13	172,48	0,13	0,136
13	18994.4	0,121	154,7	2,842	18982.2	0,121	154,28	0,116	0,122
14	18761.0	0,102	125,39	2,856	18748.8	0,102	124,95	0,096	0,098
15	18528.7	0,078	92,416	2,869	18516.6	0,078	92,001	0,071	0,073
16	18297.5	0,055	62,15	2,883	18285.4	0,055	61,813	0,055	0,049
17	18067.5	0,035	38,253	2,897	18055.4	0,035	38,009	0,043	0,03

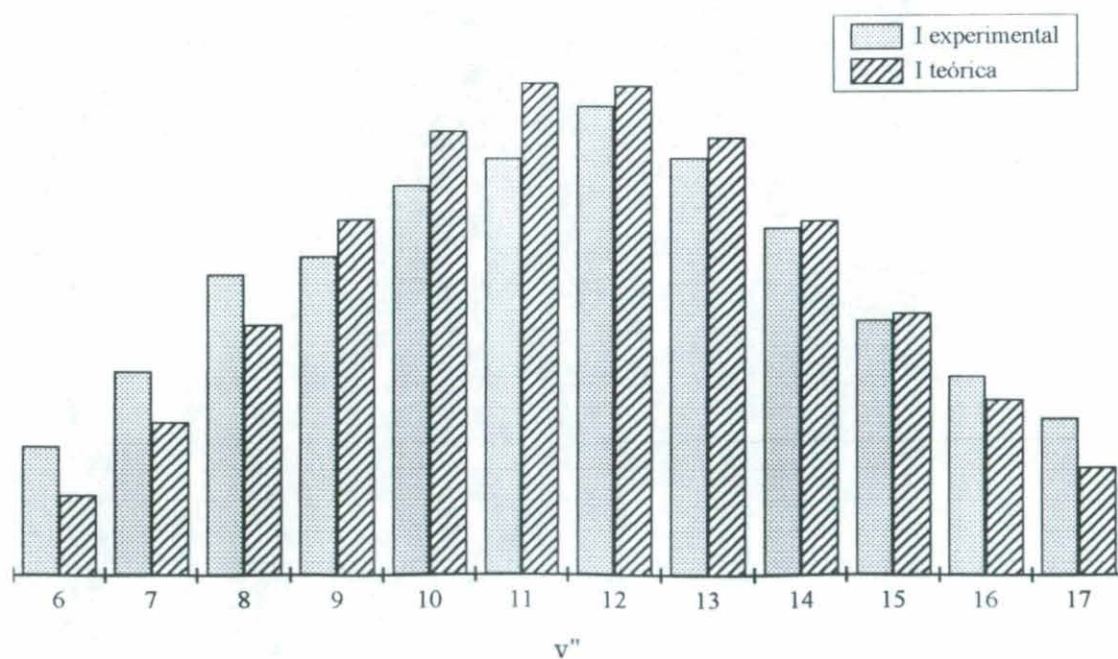


Figura 53

Frecuencias, Factores de Franck-Condon, r-centroides e intensidades relativas para las líneas rotacionales observadas de la serie originada desde ($v'=1, J'=165$) del estado $B0_u^+$ del $^{126-126}\text{Te}_2$

v''	ν (cm^{-1}) rama R	q rama R	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama R	r-centroide (\AA)	ν (cm^{-1}) rama P	q rama P	$Ax(10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ rama P	I exp media	I teo media
5	20912.3	0,03	52,558	2,74	20885.7	0,03	52,853	0,067	0,048
6	20670.7	0,055	92,59	2,752	20644.3	0,055	92,884	0,085	0,085
7	20430.1	0,08	130,2	2,765	20403.7	0,081	130,26	0,117	0,12
8	20190.7	0,094	146,01	2,777	20164.4	0,094	145,61	0,112	0,134
9	19952.4	0,085	127,66	2,79	19926.2	0,085	126,78	0,127	0,117
10	19715.2	0,056	81,348	2,802	19689.0	0,056	80,278	0,083	0,074
11	19479.1	0,022	30,674	2,815	19453.0	0,022	29,875	0,035	0,028
12	19244.1	0,001	1,969	2,825	19218.1	0,001	1,763	0	0,002
13	19010.2	0,006	7,465	2,844	18984.3	0,006	7,831	0	0,007
14	18777.5	0,032	39,283	2,856	18751.6	0,033	39,886	0,038	0,036
15	18545.8	0,065	77,2	2,869	18520.0	0,066	77,627	0,083	0,071
16	18315.3	0,09	102,32	2,883	18289.5	0,091	102,32	0,096	0,094
17	18085.8	0,098	106,41	2,897	18060.2	0,098	105,98	0,082	0,098
18	17857.6	0,089	92,473	2,91	17831.9	0,088	91,785	0,075	0,085

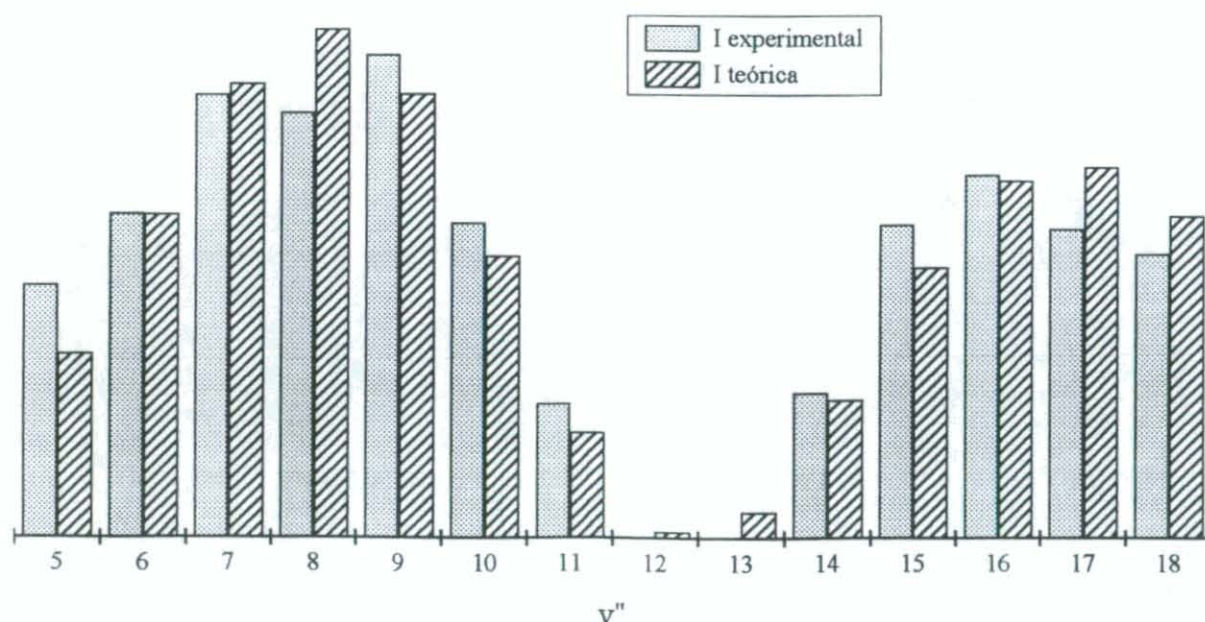


Figura 54

Se presenta en la Tabla XXX un resumen de todas las series de fluorescencia para todas las especies isotópicas localizadas en las placas analizadas, indicando el número de bandas vibracionales observadas así como el tanto por ciento de la progresión completa que representa. Como se puede observar, para las series más débiles el rango observado no es suficiente para hacer un estudio cuantitativo de intensidades, aunque el comportamiento cualitativo de las líneas observadas, permite asignarlas inequívocamente.

Especie	Excitación $\nu', J' \leftarrow \nu'', J''$	Rango ν'' Observadas	% de serie observada	$\nu(\text{cm}^{-1})$
130-130	2,197 \leftarrow 5,198	3 - 23	92.7	20981.0
	3,99 \leftarrow 3,100	3 - 25	91.0	21831.7
	0,113 \leftarrow 8,114	6 - 20	89.7	20135.9
	3,253 \leftarrow 7,254	1 - 25	89.1	20486.4
130-128	3,164 \leftarrow 6,165	3 - 27	90.7	20980.8
	3,175 \leftarrow 6,174	3 - 26	90.5	20980.6
	2,207 \leftarrow 5,206	3 - 24	91.8	20981.6
	5,66 \leftarrow 8,67	7 - 22	40.0	20981.3
	3,61 \leftarrow 6,62	0 - 25	93.3	21150.1
	5,137 \leftarrow 4,138	3 - 31	91.6	21831.3
	4,184 \leftarrow 3,183	2 - 13	37.8	21832.1
	1,26 \leftarrow 9,27	6 - 22	93.1	20135.4
	1,39 \leftarrow 9,38	6 - 21	91.7	20135.0
	8,77 \leftarrow 12,78	1 - 29	62.8	20487.0
	1,148 \leftarrow 7,147	5 - 25	98.0	20486.2
	2,97 \leftarrow 8,96	1 - 25	98.9	20486.0
	2,215 \leftarrow 7,214	4 - 25	96.8	20485.9
	2,78 \leftarrow 6,77	3 - 24	98.5	20980.6
	2,119 \leftarrow 5,120	1 - 25	98.9	21150.2
130-126	3,189 \leftarrow 5,190	2 - 12	40.8	21150.2
	2,131 \leftarrow 5,130	2 - 24	97.2	21149.0
	3,108 \leftarrow 3,107	2 - 25	93.0	21831.1
	0,78 \leftarrow 9,79	4 - 17	94.7	19926.4
	3,85 \leftarrow 11,86	3 - 17	54.6	19926.2
	3,97 \leftarrow 11,96	3 - 17	54.4	19926.3
	3,117 \leftarrow 10,116	3 - 18	91.5	20135.9
	2,272 \leftarrow 6,273	3 - 24	95.2	20485.5
	5,135 \leftarrow 4,136	3 - 32	93.1	21833.8
	8,135 \leftarrow 6,134	6 - 20	26.3	21832.0
128-126	5,77 \leftarrow 8,58	7 - 22	39.9	20980.2
	3,198 \leftarrow 5,197	3 - 12	39.6	21149.5
	2,73 \leftarrow 8,74	3 - 25	96.4	20486.3
126-126	8,123 \leftarrow 6,124	6 - 16	19.8	21831.1
	1,165 \leftarrow 9,166	1 - 18	80.3	19926.2

Tabla XXX. Resumen de asignaciones para el Te_2

6. Líneas OPL

Debido a su estructura molecular simple, estabilidad y facilidad de producción, junto a su alta eficiencia de conversión radiativa y el amplio rango de longitudes de onda en que presentan fluorescencia, hay un gran número de moléculas diatómicas que aparecen como fuentes ideales para la construcción de láseres de bombeo óptico (OPL). Como se mencionó en la introducción, estos láseres tienen gran interés para su aplicación en diversos campos de estudio: espectroscopía, dinámica molecular, como standards de frecuencia o como convertidores de la radiación láser de bombeo en amplias zonas hacia el rojo.

Los láseres de dímeros son típicamente láseres de tres niveles (ver Fig.55). Una vez excitado desde el estado fundamental (nivel 1) un cierto nivel vibrorrotacional del estado electrónico superior (nivel 2), este nivel se desexcita radiativamente (fluorescencia) emitiendo a los niveles vibrorrotacionales del estado inferior. Para los niveles del estado inferior suficientemente altos (niveles 3), se puede conseguir fácilmente la condición necesaria de inversión de población. Debido a que en las moléculas diatómicas homonucleares las transiciones radiativas entre niveles vibrorrotacionales del mismo estado electrónico están prohibidas, la única vía alternativa de desexcitación para el nivel es la relajación por vía colisional, por lo que el factor de presión en este tipo de láseres es fundamental, ya que por un lado favorece la relajación en los niveles del estado fundamental, pero por otro lado puede quenchear el nivel excitado.

En la bibliografía se han encontrado observaciones de oscilaciones láser pulsadas para moléculas de Na_2 bombeadas con una línea láser de 4727 Å publicadas por Bahns³¹, Man-Pichot y Brillet³² y Wellegehausen³³. Estas líneas aparecen listadas en la Tabla XXXI y sus respectivas asignaciones han sido publicados junto a los resultados del análisis de las placas correspondiente a esta línea láser de excitación⁷.

Previamente sólo habían sido asignadas las líneas correspondientes a la serie de fluorescencia más intensa de la placa.

$\lambda_{\text{OPL}} \text{ (nm)}$	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ observada	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ calculada	Asignación $\nu', J' \rightarrow \nu'', J''$	Refs.
530.9004 (*)	18835.9	18836.02	9,38 \rightarrow 17,39	31,32,33
533.9720 (*)	18727.6	18727.60	9,38 \rightarrow 18,37	31,32,33
534.5626 (*)	18706.9	18706.91	9,38 \rightarrow 18,39	31,32,33
535.9797 (*)	18657.4	18657.44	12,36 \rightarrow 21,36	7
536.5 (**)	18634.1	18632.83	15,65 \rightarrow 23,66	7
537.6324 (*)	18600.1	18600.09	9,38 \rightarrow 19,37	31,32,33
538.1 (**)	18579.8	18579.59	9,38 \rightarrow 19,39	31,32,33
539.3748 (*)	18540.0	18540.00	12,40 \rightarrow 22,39	7
539.5088 (*)	18535.4	18535.38	12,36 \rightarrow 22,36	7
539.983 (*)	18519.1	18519.08	12,40 \rightarrow 22,41	7
540.7 (**)	18489.4	18493.03	14,46 \rightarrow 24,45	7
541.3 (**)	18468.9	18469.64	14,46 \rightarrow 24,47	7
543.0297 (*)	18415.2	18415.23	12,36 \rightarrow 23,36	7
544.0 (*)	18377.2	18377.83	14,46 \rightarrow 25,45	7
544.8 (**)	18350.3	18354.70	14,46 \rightarrow 25,47	7
545.6 (**)	18323.4	18328.69	15,65 \rightarrow 26,64	7
545.9901 (*)	18315.3	18315.35	17,45 \rightarrow 28,45	7
546.5 (**)	18293.2	18297.31	15,65 \rightarrow 26,66	7
547.5258 (*)	18264.0	18264.01	18,63 \rightarrow 29,63	7
549.191 (*)	18208.6	18208.62	17,45 \rightarrow 29,45	7
550.5789 (*)	18162.7	18162.74	18,63 \rightarrow 30,63	7
553.6 (**)	18058.6	18063.85	18,63 \rightarrow 31,63	7

(*) $\lambda_{\text{vacío}}$. Man-Pichot y Brillet³² (precisión ± 0.0003 nm) y Wellegehausen et al

(**) λ_{aire} . Wellegehausen et al³³ (precisión ± 0.1 nm)

Tabla XXXI Asignación de líneas OPL de Na_2 bombeadas por excitación selectiva con la línea de 4726.87 Å del láser de Ar^+

La asignación correcta de las líneas requiere un estudio simultáneo de la distribución de intensidades de las diferentes series. Así por ejemplo, la línea OPL con $\lambda_{\text{vacío}}=5395.088$ Å puede ser asignada a dos posibles líneas de fluorescencia de dos series distintas: $\nu'=12, J'=36 \rightarrow \nu''=22, J''=36$ ó $\nu'=17, J'=45 \rightarrow \nu''=26, J''=45$. Sin embargo, las probabilidades de transición calculadas son $0.20806 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ y $0.96249 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ respectivamente, por lo que la asignación corresponde inequívocamente a la primera posibilidad. La línea OPL de $\lambda_{\text{vacío}}=5491.91$ Å había sido previamente asignada a la transición $\nu'=9, J'=38 \rightarrow \nu''=22, J''=39$ (ref. 31), con una $\nu_{\text{cal}}=18208.67 \text{ cm}^{-1}$ y un coeficiente de Einstein de emisión de $0.15157 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ debe ser asignada a la transición $\nu'=17, J'=45 \rightarrow \nu''=29, J''=45$ ($\nu_{\text{obs}}=18208.6 \text{ cm}^{-1}$) con un coeficiente $A=1.8167 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.

En concreto, las líneas OPL bombeadas por la línea de 4727 Å del láser de At^+ muestran una eficiencia de aproximadamente el 7%. El hecho de que esta línea láser bombee estados vibracionales del estado fundamental relativamente bajos ($v'' \leq 6$) y que los niveles que muestran efecto láser estén muy por encima, $v'' \geq 17$, garantiza las condiciones para la emisión láser de una población suficiente en los estados superiores y un buen nivel de inversión.

En cuanto al Te_2 , Wellegehausen³⁴ y colaboradores publican un estudio para muestras de Teluro en abundancia isotópica natural bombeadas con la línea de 4765 Å de un láser de Ar^+ . En este estudio describen observaciones de oscilaciones láser continuas para más de 80 líneas en el rango de 550 a 650 nm con el láser de excitación trabajando en forma multimodo, que hasta el momento no habían sido asignadas. Estas líneas se dan en siete grupos de líneas oscilando simultáneamente cuando el láser opera en forma monomodo, por lo que los autores asimilan estos conjuntos de líneas a series de fluorescencia. Sin embargo es claro que algunos de estos conjuntos poseen más de una progresión. Por otra parte algunos grupos de líneas aparecen prácticamente por entero como subconjuntos dentro de los grupos más amplios. Dada que la anchura Doppler de las transiciones del Te_2 a la temperatura de trabajo (1000K) está en torno a los 0.9 GHz y que la anchura de un modo para una línea del láser de Ar^+ está en torno a los 75 MHz, una serie de fluorescencia puede ser excitada por varios modos distintos del láser y, a su vez, dada la compacidad de la estructura del Te_2 algunos modos pueden excitar más de una progresión, por lo que los conjuntos más numerosos de líneas pertenecen en realidad a varias progresiones mezcladas. Gracias al análisis de probabilidades de transición realizado se pueden asignar claramente dos conjuntos de líneas que se presentan en la Tabla XXXII. Como se puede ver, las asignaciones corresponden a las líneas más al rojo de las tres series más intensas analizadas en las placas de esta línea de excitación, correspondientes a las especies isotópicas más abundantes, $^{130-128}\text{Te}_2$ y $^{130-128}\text{Te}_2$.

$\lambda_{\text{OPL}} \text{ (nm)}$ aire	$\nu_{\text{vacío}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ observada	$\nu_{\text{vacío}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ calculada	Asignación $\nu', J' \rightarrow \nu'', J''$	Especie Isotópica
557.5	17932.5	17932.9	2,78→19,77	130-126
557.9	17919.1	17920.9	2,78→19,79	130-126
565.0	17692.0	17694.2	2,78→20,79	130-126
571.5	17504.0	17506.3	3,175→21,176	130-128
571.9	17478.7	17480.5	2,78→21,77	130-126
572.4	17467.0	17468.5	2,78→21,79	130-126
577.4	17311.4	17314.8	2,207→21,206	130-128
578.3	17280.5	17283.7	2,207→21,208	130-128
579.4	17254.3	17255.9	2,78→22,77	130-126
579.8	17242.4	17244.0	2,78→22,79	130-126
584.9	17093.3	17090.6	3,175→23,174	130-128
585.7	17064.3	17064.4	3,175→23,176	130-128
587.0	17032.7	17032.4	2,78→23,77	130-126
587.4	17020.0	17020.6	2,78→23,79	130-126
592.4	16873.6	16871.7	3,175→24,174	130-128
593.4	16846.5	16845.6	3,175→24,176	130-128
600.2	16657.2	16654.0	3,175→25,174	130-128

Tabla XXXII. Asignación de líneas OPL de Te_2 bombeadas por excitación selectiva con la línea de 4726.87 Å del láser de Ar^+

En la Figura 55 se presenta un diagrama con las curvas de potencial con y sin rotación para el sistema B-X en el que se indica el esquema de un láser de tres niveles, para la progresión más intensa, procedente de la excitación $\nu'=2, J'=78 \leftarrow \nu''=6, J''=77$. Se representan con líneas las energías para los niveles vibrorrotacionales correspondientes a las líneas de la progresión en las que observa efecto láser, con $\nu''=19-23$. Para $\nu''=20$, las líneas con mayor valor de coeficiente de emisión de Einstein en la zona del rojo, se representa además la función de densidad de probabilidad, $|\psi_{20,78}|^2$.

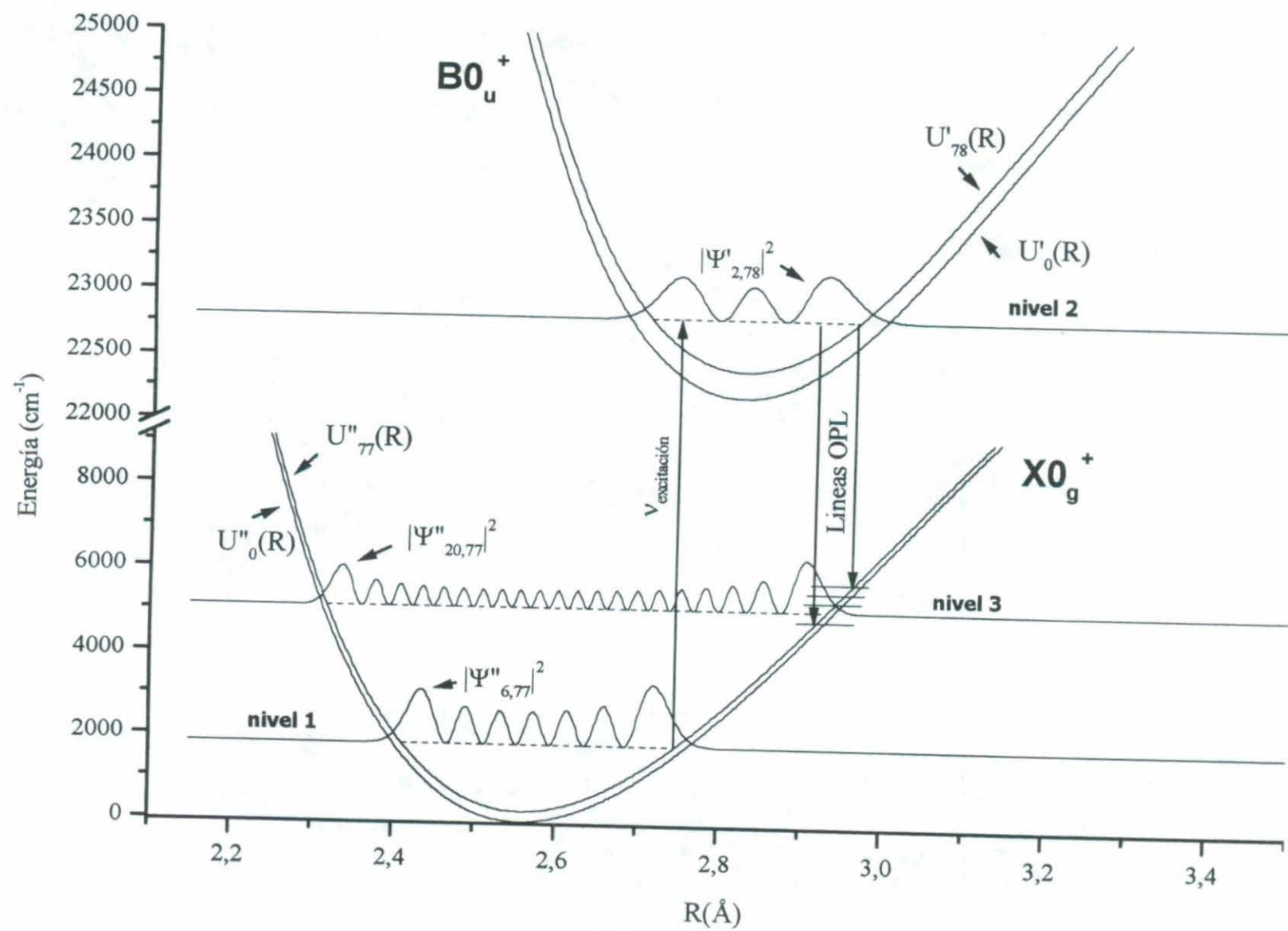


Figura 55

7. Bibliografía Capítulo III

- ¹ K.K. Verma, J.T. Bahns, A.R. Rajaei-Rizi, W.C. Stwalley and W.T. Zemke, *J. Chem. Phys.*, **78**, 3599 (1983)
- ² P. Kusch and M.M. Hessel, *J. Chem. Phys.*, **68**, 2591 (1978)
- ³ R.F. Barrow, J. Vergés, C. Effantin, K. Hussein and J.D'Incan, *Chem. Phys. Lett.*, **104**, 179 (1984).
- ⁴ H.J. Wedder, G.K. Chawla and R.W. Field, *Chem. Phys. Lett.*, **111**, 303 (1984)
- ⁵ H. Richter, H. Knöckel and E. Tiemann, *Chem. Phys.*, **157**, 217 (1991)
- ⁶ K.M. Jones, S. Maleki, S. Bize, P.D. Lett, C.J. Williams, H. Richling, H. Knöckel, E. Tiemann, H. Wang, P.L. Gould and W.C. Stwalley, *Phys. Rev. A*, **54**, R1006 (1996)
- ⁷ J.J. Camacho, A. Pardo, A.M. Polo, D. Reyman and J.M.L. Poyato, *J. Mol. Spec.*, **191**, 248 (1998)
- ⁸ J.M.L. Poyato, J.J. Camacho, A.M. Polo, A. Pardo, *Spectrochem. Acta A*, **51**, 1879 (1995)
- ⁹ J. Vergés, C. Effantin, O. Babaky, J.D'Incan, S. Prosser, S.J. Prosser and R.F. Barrow, *Physica Scripta*, **25**, 338 (1982)
- ¹⁰ R.F. Barrow and R.P. du Parcq. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **327**, 279 (1972)
- ¹¹ B.L. Jha and D.R. Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **3**, (3), 175 (1969)
- ¹² B.L. Jha, K. V. Subramaniam and D.R. Rao. *J. Mol. Spec.*, **32**, 383 (1969)
- ¹³ A. Pardo, J.M.L. Poyato, M.S. Guijarro, J.J. Camacho y J.I. Fernández-Alonso. *AnQuim.*, **81**, A, 219 (1985)
- ¹⁴ Candler, "Atomic Spectra". Hilger, London (1937)
- ¹⁵ W. Demtröder, W. Statzenback, M. Stock and J. Witt, *J. Mol. Spec.*, **61**, 382 (1976)
- ¹⁶ M.M. Hessel, E. W. Smith and R.E. Drullinger, *Phys. Rev. Lett.*, **33**, (21), 1251 (1974)
- ¹⁷ W.J. Stevens and M.M. Hessel, *J. of Chem. Phys.*, **66**, (4), 1477-1482 (1976).
- ¹⁸ E. Martínez, F.J. Basterrechea, P. Poyuelo and F. Castaño, *J. Phys. B.*, **23**, 77(1990)
- ¹⁹ Ya. A. Harya, R.S. Ferber, N.E. Kuz'menko, O.A. Shmit and A. V. Stolyarov, *J. Mol. Spec.*, **125**, 1 (1987)
- ²⁰ R.S. Ferber, Ya. A. Harya and A. V. Stolyarov, *J. Quant. Spec. Radiat. Transfer*, **47**, (2), 143 (1992)
- ²¹ W.G. Thorpe, W.R. Carper and S.J. Davis, *Chem. Phys. Lett.*, **123**, 493 (1986)
- ²² R.S. Ferber, O.A. Shmit and M. Ya. Tamanis, *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 393 (1982)
- ²³ G. Norlén. *Physical Scripta.*, **8**, 249 (1973)
- ²⁴ J.J. Camacho, J.M.L. Poyato, A.M. Polo, and A. Pardo. *J. Quant. Spec. Radiat. Transfer.*, **56**, (3), 353 (1996)
- ²⁵ W. Demtröder and M. Stock, *J. Mol. Spec.*, **55**, 476 (1975)
- ²⁶ A. Pardo, J.M.L. Poyato, J.I.F. Alonso and F.R. Rico. *Chem. Phys. Lett.*, **69**, 396 (1980)

-
- ²⁷ J.M.L.Poyato, J.J.Camacho, A.M.Polo, A.Pardo, *Spectrochem. Acta A*, **52**, 409 (1996)
- ²⁸ J.M.L.Poyato. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (1982)
- ²⁹ A.M.Polo, J.M.L.Poyato, J.J.Camacho and A.Pardo, *J.Quant.Radiat.Transfer.*, **60**, (6), 989 (1998)
- ³⁰ K.K.Yee and F.Barrow., *J.C.S. Faraday Trans.II*, **68**, 1397 (1972)
- ³¹ J.T.Bahns, A.R.Rajaei-Rizi, K.K.Verme, F.B.Orth and W.C.Stwalley, "Proceedings of the international Conference on Lasers", 713 (1982)
- ³² C.N.Man-Pichot and A.Brillet. *IEEE J.Quant.Electron.* **QE-16**, 1103 (1980)
- ³³ B.Wellegehausen, *ACS Symp.Ser.*, **179**, 461 (1982)
- ³⁴ B. Wellegehausen, D.Friede and G.Steger. *Opt.Comm.*, **26**, (3), 391 (1978)

CONCLUSIONES

1ª) Se ha realizado un estudio de intensidades del espectro LIF del Na_2 (sistema B – X) excitando con las líneas del láser de Ar^+ 4545, 4658, 4727 y 5017 Å y en este contexto:

- Se han construido curvas de potencial RKR – Largo Rango para los estados B y X hasta la disociación
- Con estos potenciales y una función momento de transición electrónico se han determinado las probabilidades de transición de las líneas de los espectros anteriormente mencionados y se han comparado con los valores de intensidad medidos experimentalmente.
- En estos espectros se han detectado y analizado 17 series de fluorescencia que no habían sido asignadas previamente.

2ª) Se ha realizado así mismo el estudio de intensidades de los espectros LIF del Te_2 en abundancia isotópica natural (sistema B – X) excitando con las líneas de 4579, 4727, 4765, 4880, 4966 y 5017 Å del láser de Ar^+ , lo que ha conllevado:

- Obtener un nuevo conjunto de constantes moleculares para el estado $B0_u^+$ válidos hasta $v'=20$ y $J'=200$
- Con este nuevo conjunto de constantes se ha obtenido una curva de potencial para el estado B con el método RKR hasta $v'=20$ extendiéndolo a la disociación con una función de potencias inversas. Para ello se ha tenido en cuenta la barrera de potencial calculada con la energía de disociación aparente al extrapolar los valores de $G(v)$ experimentales. Esta barrera estaría en torno a los 300 cm^{-1} .
- Se han obtenido los FCF para el sistema B – X del Te_2 en el rango $v''=0-79$, $v'=0-20$
- Se han medido las vidas medias para diversos niveles vibrorrotacionales del estado $B0_u^+$ del Te_2 y se confirmó que, para los primeros niveles vibracionales, esta vida media está en torno a 80 ns y no parece depender del número cuántico vibracional ni rotacional.

- Con los valores de vida media medidos se ha modificado la función momento de transición, $D(R)$ existente.
- Se han calculado las probabilidades de transición de las líneas de los espectros de Te_2 mencionados anteriormente y se han comparado con las intensidades medidas experimentalmente.
- Se han detectado y analizado 35 series de fluorescencia correspondientes a las especies isotópicas más abundantes, $^{130-128}\text{Te}_2$, $^{130-126}\text{Te}_2$, $^{128-128}\text{Te}_2$, $^{130-130}\text{Te}_2$, $^{128-126}\text{Te}_2$ y $^{126-126}\text{Te}_2$, de las cuales, solamente en una se había realizado un estudio de intensidades.

3º) Con la información obtenida de estos estudios de intensidades se ha hecho, a modo de aplicación, una asignación inequívoca de las líneas OPL para el Na_2 y el Te_2 .

4º) De manera colateral y como necesidad para los estudios antes indicados, se ha realizado una asignación de las líneas emitidas por el tubo de plasma a líneas de ArI y ArII para usarla como patrón de longitud de onda, extendiéndose este patrón desde 5000 a 7000 Å.

Reunido el tribunal que suscribe en el día
de la fecha, acordó calificar la presente Tesis
doctoral con felicitación con laula (por unanimidad)
MADRID 24 de Noviembre 2000



Fdo. Ernesto Martínez



Fdo. Nerea Iza Cabo